



Bachelorarbeit

Frau
Aline Bauer

**Entwicklung von Methoden zur
kapillarelektrophoretischen
Bestimmung von Eisen und
Mangan in Grundwasser**

Mittweida, 2014

BACHELORARBEIT

Entwicklung von Methoden zur kapillarelektrophoretischen Bestimmung von Eisen und Mangan in Grundwasser

Autor:
Frau

Aline Bauer

Studiengang:
Biotechnologie und Bioinformatik

Seminargruppe:
BI11w2-B

Erstprüfer:
Frau Prof. Dr. Petra Radehaus

Zweitprüfer/ Drittprüfer:
**Frau Prof. Dr. Ute Schröter-Bobsin/
Dipl.-Ing (BA) Ronny Wohllebe**

Einreichung:
Mittweida, 10. September 2014

Verteidigung/ Bewertung:
Riesa, 2014

Bibliographische Beschreibung:

Bauer, Aline: Entwicklung von Methoden zur kapillarelektrophoretischen Bestimmung von Eisen und Mangan in Grundwasser. - 2014. - 8, 67, 17 S. Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Mathematik/ Naturwissenschaften/ Informatik, Bachelorarbeit, 2014

Englischer Titel:

Development of methods for capillary electrophoretic determination of iron and manganese in groundwater.

Kurzbeschreibung:

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war die Entwicklung einer Kapillarelektrophoresemethode zur Erfassung der Konzentrationen an Fe^{2+} , Mn^{2+} und Fe^{3+} in Grundwasser. Das Trennprinzip der CE basiert auf Trennung der Probenbestandteile aufgrund ihrer verschiedenen Mobilitäten in einer Kapillare, die sich aus den Migrationszeiten der Peaks im Elektropherogrammen berechnen lassen. Die mit Hilfe der ChemStation Software von Agilent entwickelte Methode wurde mit zuvor hergestellten Standards optimiert, anschließend erfolgreich mit Grundwasserproben aus einer militärischen Altlast getestet und die erhaltenen Konzentrationen mit den analytischen Methoden ICP-OES und Photometrie bestätigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Bachelor-Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Petra Radehaus, die meine Arbeit und somit auch mich betreut hat und mir bei Fragen und Problemen stets zur Seite stand.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Betreuern Frau Prof. Dr. Schröter-Bobsin und Herrn Dipl.-Ing. Ronny Wohllebe bedanken, die mir die Bearbeitung dieses interessanten Themas ermöglicht haben. Ich danke Ihnen auch für die freundliche und konstruktive Unterstützung und die vielen hilfreichen Anregungen während der gesamten Bearbeitungszeit.

Ein großer Dank gilt ebenfalls der Laborleiterin Frau Dipl.-Ing. Ines Wehner und der Laboringenieurin Melanie Thielemann der Berufsakademie Riesa für die ständige Unterstützung und Motivation, sowie für die vielen hilfreichen Tipps und die geduldige und unkomplizierte Beantwortung meiner Fragen.

Außerdem möchte ich mich bei den Laborangestellten der Firma Petrolab bedanken, die mir die notwendigen Mittel zur Verfügung stellten und es mir ermöglichten, die Analytik der Verfahren durchzuführen.

Ein letzter Dank gilt meinen Eltern. Sie haben mir dieses Studium erst ermöglicht und mich immerwährend in jeglicher Form die gesamte Zeit meines Studiums unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Zielstellung	3
3 Theoretische Grundlagen	4
3.1 Grundwasser.....	4
3.1.1 Vorkommen und Stabilität der Oxidationsstufen des Elementes Eisen im Grundwasser.....	5
3.1.2 Vorkommen und Stabilität der Oxidationsstufen des Elementes Mangan im Grundwasser.....	6
3.1.3 Methoden zur analytischen Bestimmung von Mangan und Eisen	7
3.2 Kapillarelektrophorese	8
3.2.1 Elektrophorese und Elektroosmotischer Fluss.....	10
3.2.2 Allgemeiner apparativer Aufbau.....	13
3.2.3 Hydrodynamische Injektion	13
3.2.4 Detektion	15
3.3 Untersuchungsgebiet	15
3.4 Validierung	17
4 Material und Methoden	19
4.1 Material	19
4.1.1 CE Agilent System 1600	19
4.1.2 Gerätefunktionsweise und Trennvorgang	21
4.1.3 Chemikalien	22
4.1.4 Verwendete Materialien	23
4.1.5 Verwendete Geräte	23
4.2 Methoden	23
4.2.1 Probenentnahme und Aufbereitung	23
4.2.2 ChemStation Methodenentwicklung	25
4.2.3 Herstellung und kapillarelektrophoretische Erfassung der Standards	28
4.2.4 Erfassung der Kalibrierkurve.....	28
4.2.5 Validierung	29

4.2.6 Erfassung des EOF	30
4.2.7 Kapillarelektrophoretische Erfassung der Grundwassermessstellenproben	30
4.2.8. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Eisen und Mangan	30
4.2.9 Photometrische Erfassung von Fe^{2+}	31
5 Ergebnisse.....	33
5.1 Elektropherogramme der Standards	33
5.2 Kalibrierkurve	37
5.3 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze	40
5.4 Erfassung des elektroosmotischen Flusses.....	41
5.5 Vor-Ort-Parameter	42
5.6 Kapillarelektrophoretische Untersuchung der Grundwasserproben	42
5.6. Gesamtgehalt an Mangan und Eisen (ICP-OES)	45
5.7. Ergebnisse der photometrischen Bestimmung von Fe^{2+}	45
6 Diskussion.....	47
6.1 Migrationsreihenfolge der Metallionen im Elektropherogramm.....	47
6.2. Elektropherogramm des Standards Mangan(IV)dioxid	50
6.3 Kalibrierkurve	52
6.4 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze	55
6.5 Kapillarelektrophoretische Konzentrationsbestimmung der Grundwasserproben	56
6.6 Vergleich der erhaltenen kapillarelektrophoretischen Konzentrationen mit weiteren Analyseverfahren	60
6.7 Beurteilung und Einordnung der ermittelten Gesamtgehalte in die Sanierung der militärischen Altlast	62
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	66
Literaturverzeichnis.....	68
Anhang.....	73
Selbstständigkeitserklärung.....	90

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip der Kapillarzonenoelektrophorese. Trennung eines Gemisches in diskrete Zonen [Schärwächter 2000].	9
Abbildung 2: Instrument für die Kapillarelektrophorese [Schärwächter 1975]	13
Abbildung 3: Nassauskoffierung der zu untersuchenden Sanierungszone des Tanklagers 2010.	16
Abbildung 4: Bestandteile des CE Agilent System 1600 [Agilent Technologies 2000].	19
Abbildung 5: Programmierung der Injektionsschritte der Agilent-Methode	27
Abbildung 6: Integrationsparameter der Kationen-Methode	28
Abbildung 7: Oberfläche des Validierungsprogrammes der Firma Petrolab	29
Abbildung 8: Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards 100 mg/l	34
Abbildung 9: Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards bei einer Konzentration von 10 mg/l	35
Abbildung 10: Elektropherogramm des Gemisches aus Mangan(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(III)chlorid (100 mg/l) und Mangan(IV)dioxid (100 mg/l).	36
Abbildung 11: Elektropherogramm des Gemisches aus Eisen(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(III)chlorid (100 mg/l) und Mangan(II)sulfat (100 mg/l).	36
Abbildung 12: Kalibrierkurve Fe^{2+} . Konzentration: 2mg/l bis 50 mg/l	38
Abbildung 13: Kalibrierkurve Mn^{2+} . Konzentration: 2 mg/l bis 100 mg/l	39
Abbildung 14: Kalibrierkurve Fe^{3+} . Konzentration: 3 mg/l bis 100 mg/l	39
Abbildung 15: Elektropherogramm eines Neutralteilchen (10 mg/l Glucose) zur Bestimmung des EOF in der verwendeten Kapillare (L= 80,5 cm, l= 72 cm, ID=50 μm).	41
Abbildung 16: Diagramm 1 – statistische Darstellung der erhaltenen Fe^{2+} -Konzentrationen bei dreimaliger Messung.	44
Abbildung 17: Diagramm 2 – statistische Darstellung der erhaltenen Mn^{2+} -Konzentrationen bei dreimaliger Messung.	44
Abbildung 18: Diagramm 3 – statistische Darstellung der erhaltenen Fe^{3+} -Konzentrationen bei dreimaliger Messung.	44
Abbildung 19: Ausschnitt eines Elektropherogrammes des Gemisches aus den Standards FeSO_4 , FeCl_3 und MnSO_4 bei einer Konzentration von 50 mg/l. Migrationszeiten: Mn^{2+} : 7,651min, Fe^{2+} : 7,716 min, Fe^{3+} : 10,097 min.	47

Abbildung 20: Überladen der Elektropherogramme Standard-Gemisch 10 mg/l (blaue Linie) und Standard-Gemisch 100 mg/l (rote Linie).....	52
Abbildung 21: Elektropherogramm des Standard-Gemisches bei einer Konzentration von 2 mg/l.....	53
Abbildung 22: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe aus der GWMS1.....	56
Abbildung 23: Kinetik und Ablauf der Eisenoxidation in natürlichen Systemen [URL-5]	58
Abbildung 24: Vergleichstabelle der ermittelten Gesamtgehalte der Elemente Eisen und Mangan mit Hilfe der ICP-OEs und der CE.....	60
Abbildung 25: Diagramm-4 zur Beurteilung der Eisen-Gesamt-Konzentration in den GWMS 1 bis 3. Probenentnahme Mai 2013 bis August 2014.	62
Abbildung 26: Diagramm-5 zur Beurteilung der Mangan-Gesamt-Konzentration in den GWMS 1 bis 3. Probenentnahme Mai 2013 bis August 2014.	64
Abbildung 27: Elektropherogramm des Standards FeSO_4 bei einer Konzentration von 100 mg/l.....	74
Abbildung 28: Elektropherogramm des Standards MnSO_4 bei einer Konzentration von 100 mg/l.....	74
Abbildung 29: Elektropherogramm des Standards FeCl_3 bei einer Konzentration von 100 mg/l.....	75
Abbildung 30: Elektropherogramm der Agilent-Applikation aus dem Plating Bath Analysis Kit PN 5064-8228. Kapillare: ID:50 μm , L= 80,5 cm, I= 72 cm. 20°C, -25 kV.	75
Abbildung 31: Report der Kalibrierung der Methode in Abhängigkeit der Fläche.	76
Abbildung 32: Report der Höhenkalibration der Methode.....	77
Abbildung 33: Elektropherogramm des Gemisches MnSO_4 und FeSO_4 bei einer Spannung von -18 kV und einer Temperatur von 15 °C.	78
Abbildung 34: Nickel-Standard (60 mg/l) unter Verwendung der Metallionen-Methode. Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Kapillare zwischen den Trennvorgängen. Ni^{2+} besitzt eine Migrationszeit von 7,53 Minuten.	78
Abbildung 35: Grundwassermessstelle. Angeschlossene Grundfos MP1 (Pumpe).	79
Abbildung 36: Pourbaix-Diagramm [Pourbaix 1998].....	81
Abbildung 37: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe der GWMS1.	81

Abbildung 38: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe der GWMS2.	82
Abbildung 39: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe der GWMS3.	82
Abbildung 40: Elektropherogramm der mit HCl behandelten Grundwasserprobe der GWMS1.....	83
Abbildung 41: Elektropherogramm der mit HCl behandelten Grundwasserprobe der GWMS2.....	83
Abbildung 42: Elektropherogramm der mit HCl behandelten Grundwasserprobe der GWMS3.....	84
Abbildung 43: Elektropherogramm der mit HNO ₃ behandelten Grundwasserprobe der GWMS1.....	84
Abbildung 44: Elektropherogramm der mit HNO ₃ behandelten Grundwasserprobe der GWMS2.....	85
Abbildung 45: Elektropherogramm der mit HNO ₃ behandelten Grundwasserprobe der GWMS3.....	85
Abbildung 46: Niederschlag im Vial nach dem Trennvorgang und einer Lagerung von 48 Stunden im Kühlfach. Inhalt des Vials: Grundwasserprobe aus GWMS1.....	87
Abbildung 47: Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards bei einer Konzentration von 10 mg/l.....	88
Abbildung 48: Elektropherogramm der Standards MnSO ₄ (20 mg/l) und FeSO ₄ (20 mg/l).	88
Abbildung 49: Softwareoberfläche des CE-Agilent Systems [13]	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vial-Position und Vial-Inhalt der 4 Hauptvials der Methode.....	25
Tabelle 2: Befüllung und Positionierung der Vials zur EOF-Bestimmung.....	30
Tabelle 3: Migrationszeiten, Geschwindigkeiten und Mobilitäten der detektierten Einzelstandards.....	33
Tabelle 4: Reihenfolge der zu erwartenden Kationen in den Elektropherogrammen der Gemische 100 mg/l bis 2 mg/l.	37
Tabelle 5: Korrelationskoeffizient und Geradengleichung der Kalibrierkurve der Eisen- und Mangan-Metallionen.....	40
Tabelle 6: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze der Metallionen Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mn^{2+}	40
Tabelle 7: Vor-Ort-Parameter der Grundwassermessstellen nach Abpumpvorgang....	42
Tabelle 8: Konzentrationen der Komponenten Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} in den Grundwassermessstellen (unbehandelt/ behandelt).	43
Tabelle 9: Konzentrationen des Gesamtgehaltes an Eisen und Mangan in des Grundwassermessstellen.	45
Tabelle 10: Fe^{2+} -Konzentrationen ermittelt mit Hilfe des Photometers von Shimadzu.	45
Tabelle 11: Vergleich der Migrationszeiten. Praktisch erfasste Metallionenmigrationszeiten und applikationsvorgegebene Migrationszeiten nach Agilent [9].	49
Tabelle 12: Korrelationskoeffizienten der Kationen aus den Kalibrierkurven.....	54
Tabelle 13: Trennmechanismen der Kapillarelektrophorese [Böcker 1997]	73
Tabelle 14: Einwaage der Standards zur Herstellung einer Ausgangskonzentration von 100 mg/l.....	73
Tabelle 15: Hergestellte Verdünnung der Standards zur Erfassung der Kalibrierkurve.	73
Tabelle 16: Vergleich der Korrelationskoeffizienten der Höhen- und Flächenkalibration.	77
Tabelle 17: Angaben zu den drei Entnahmestellen in der Sanierungszone.	79
Tabelle 18: Angaben zur Durchführung der Probenentnahme GWMS1.....	79
Tabelle 19: Angaben zur Durchführung der Probenentnahme GWMS2.....	80
Tabelle 20: Angaben zur Durchführung der Probenentnahme GWMS3.....	80
Tabelle 21: Fe^{2+} -Kalibrierung vom 23.06.2014 Shimadzu Photometer.....	80

Tabelle 22: Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze der photometrischen Bestimmung von Fe^{2+} . Berechnung aus den Extinktionen des Shimadzu-Photometer.....	80
Tabelle 23: Migrationszeiten der Komponenten Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} in den Grundwassermessstellen 1 bis 3 (unbehandelt und behandelt).	86
Tabelle 24: Konzentrationen der dreimaligen Messung der Grundwasserproben (unbehandelt). Berechnung des Mittelwertes und der dazugehörigen Standardabweichung.....	86
Tabelle 25: Festlegung der Parameter zur Berechnung der Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze mit dem Validierungsprogramm gemäß DIN 32645.	86
Tabelle 26: Konzentrationsbereiche (Standardabweichung/ Konfidenzintervall 95 %) zur Erfassung der Komponente Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} in den Grundwasserproben mit Hilfe der CE.....	87
Tabelle 27: Beschreibung der einzelnen Schaltflächen der ChemStation Software von Agilent.	89

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
CE	Capillary Electrophoresis/ Kapillarelektrophorese
CGE	Capillary Gel Electrophoresis/ Kapillar-Gelelektrophorese
CIEF	Capillary Isoelectric Focusing/ Kapillare isoelektrische Fokussierung
CZE	Capillary Zone Electrophoresis/ Kapillar-Zonenelektrophorese
DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft und Kulturbau
EOF	Elektroosmotischer Fluss
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie
FE	Flächeneinheiten
GC	Gaschromatographie
GWMS	Grundwassermessstelle
HPLC	high performance liquid chromatography/ Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie
ICH	International Conference on Harmonisation/ Internationale Konferenz zur Harmonisierung
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry/ optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
ID	innerer Durchmesser
MEKC	Mizellare Elektrokinetische Chromatographie
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
STD	Standard

1 Einleitung

Ein großer Teil der militärisch genutzten Liegenschaften wurde nach den politischen Veränderungen in Europa zum Ende der 1980er Jahre aufgegeben. Der Umfang der zu Tage tretenden Umweltbelastungen wird zunächst durch die militärisch genutzte Fläche determiniert, die in der Bundesrepublik Deutschland 1989 etwa 970000 ha betrug. Bisher erfolgte Erfassungen und Bewertungen von Altlasten auf militärischen Liegenschaften ergaben Verunreinigungen des Bodens (85%) und des Grundwassers (35%) mit Mineralölprodukten als Hauptursache für die entstandenen Umweltschäden [URL-1]. Die Altlastverdachtsflächen und die Schwere der Kontamination sind für die Standorttypen Truppenübungsplatz, Tanklager und Flugplatz am größten. Spreng- und Explosivstoffe sowie chemische Kampfstoffe und die Abbauprodukte dieser beiden Schadstoffgruppen sind quantitativ weniger vertreten. Sie stellen aber auf Grund der unmittelbaren Gesundheitsgefährdung durch ihre Brisanz, chemische Aggressivität und toxische Wirkung und ihrer möglichen Spätfolgen die gefährlichsten "Militärischen Altlasten" dar [Dornberger et al. 1995][URL-2].

Für die Bewertung von militärischen Altlasten sind neben den Kontaminationen im Boden vor allem die Kontaminationen im Grundwasser von Bedeutung. Verursacht durch die natürlichen Strömungsvorgänge im Untergrund werden Schadstoffe mit dem Sickerwasser in Grundwasser eingetragen oder sofern die Schadstoffe bereits als Phase ins Grundwasser gelangt sind, in diesem gelöst und weitertransportiert. Durch diese Vorgänge bilden sich Schadstofffahnen im Grundwasser aus, die häufig das eigentliche Altlastenproblem darstellen und in der Regel die Ausdehnung der eigentlichen Kontamination weit übertreffen [URL-2].

Die Ausdehnung von diesen militärischen Kontaminationsfahnen im Grundwasser hängt von einer Vielzahl von Einflussgrößen ab. Eine Sanierung soll so durchgeführt werden, dass dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Belästigungen oder Nachteile entstehen. Neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften des jeweiligen Schadstoffes spielen aber vor allem Prozesse, die zu einer Reduzierung der Schadstofffracht führen, eine große Rolle. „Monitored Natural Attenuation“ (MNA) bietet dabei eine Möglichkeit der in situ-Sanierung. „Natural Attenuation“ steht für die natürlich ablaufenden Prozesse in Boden und Wasser, durch die ohne äußere Eingriffe die Menge, Toxizität, das Volumen oder die Konzentration von Schadstoffen in den Umweltmedien verringert

werden. MNA erfordert umfassende Erkundungen und Untersuchungen am Standort. Eine frühzeitige Bestimmung von gelösten Oxidationsmitteln (Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) und möglichen Abbauprodukten (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , DOC, CO_2_{ges}) würde zum Beispiel zur Erkennung und überschlägigen Quantifizierungen der Abbaureaktionen (Abbaureaktionen) dienen [Azadpour-Keeley et al 2007]. Gerade der Nachweis von Oxidationsmitteln als Basisindikator für Abbaureaktionen ist ein entscheidender Punkt für die Beurteilung der herrschenden Milieubedingungen und für die Behandlung der kontaminierten Grundwässer. Je reduzierter das Grundwasser vorliegt, desto mehr ist davon auszugehen, dass hohe Konzentrationen an Fe^{2+} und Mn^{2+} im Grundwasser anzutreffen sind und desto besser können die anschließenden Überwachungsparameter und die dazugehörigen Bestimmungsmethoden festgelegt werden.

Bis jetzt wurde die Bestimmung von Mn^{2+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} hauptsächlich photometrisch und ionenchromatographisch in Analyselaboren durchgeführt. Eine weitere analytische Möglichkeit bietet die Kapillarelektrophorese. Vorteile dieser Methode sind, dass sie für alle ionischen Verbindungen geeignet ist (hohe Selektivität pH-Wert: 2-12) und eine hohe Trennleistung besitzt. Herausforderungen stellen die geringen Injektionsmengen und niedrige Konzentrationsnachweisgrenzen dar [Engelhard et al. 1994]. Eine Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Mn^{2+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} am CE-Agilent System in der Berufsakademie Riesa konnte jedoch noch nicht erfolgen. Die eingesetzte Kapillare wurde nach ersten Trennvorgängen stark beschädigt und konnte nicht für weitere Analysen unter Verwendung des von Agilent vorgeschlagen Puffers (Plating Bath) eingesetzt werden.

2 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer kapillarelektrophoretischen Methode für die Bestimmung von Mangan(II)-, Mangan(IV)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in Grundwasser. Zur Methodenentwicklung wird das CE Agilent System 1600 und die dazugehörige ChemStation Software genutzt. Durch zuvor erfolgten Untersuchungen von verschiedenen Einflussfaktoren auf den kapillarelektrophoretischen Trennvorgang von Kationen, ist mit Hilfe von selbst gewählten Mangan- und Eisenstandards die Methode zu testen, zu kalibrieren und zu optimieren. Nach erfolgreicher Kalibrierung soll eine Validierung der Methode nach Richtlinien der Firma Petrolab GmbH vorgenommen werden. Entnommene Grundwasserproben aus der militärischen Altlast sollen zeigen, in wie weit die Methode bzw. das gesamte System auf eine reale Probe reagiert. Die erhaltenen Konzentrationen der Kationen Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} der Grundwasserproben ist mit Konzentrationen anderer parallel durchgeführter analytischer Methoden (ICP-OES und Photometrie) zu vergleichen und zu diskutieren.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Grundwasser

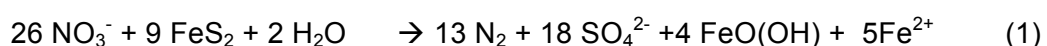
Das Grundwasser wird nach der DIN 4049-3 als „Unterirdisches Wasser, das die Hohlräume der Erdrinde zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegung ausschließlich von der Schwerkraft und den durch die Bewegung selbst auslösenden Reibungskräften bestimmt“¹ definiert [3]. Natürliches Grundwasser entsteht ausschließlich durch versickernde Niederschläge. Zum Zeitpunkt der Versickerung ist das Wasser sauerstoffgesättigt, weist also ein positives Redoxpotenzial auf. Das Grundwasser stellt ca. 50 % der gesamten Wasservorräte der Erde dar. Die Beschaffenheit des Grundwassers ist im Gegensatz zu oberirdischem Gewässer keinen großen Schwankungen unterworfen und stellt durch seine hohe Qualität den wertvollsten Teil der Wasserressource dar. Das Wasser fungiert als mobile Transportphase und ist als Lösungsmittel stark an Lösungs- und Stofftransportprozessen beteiligt. Der überwiegende Anteil der Inhaltsstoffe folgt aus der Wechselwirkung mit den Gesteinen in der Untergrundpassage. Durch das intensive Ineinandergreifen verschiedenster geochemischer Vorgänge wie Ausfällung, Sorption und Ionenaustausch sowie Oxidation und Reduktion kann es dann in Abhängigkeit von den jeweiligen Gleichgewichtsbedingungen zur Anreicherung bestimmter Inhaltsstoffe kommen [Kochanowski 2011]. Diese Inhaltsstoffe können im Grundwasser in gelöster Form, als Kolloide oder als ungelöste Schwebstoffe auftreten. Wichtige Hauptinhaltsstoffe der Grundwässer sind die Anionen Sulfat, Chlorid und Nitrat, sowie die Kationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium. In tieferen Erdschichten kommt das Grundwasser mit geringeren Sauerstoffkonzentrationen mit metallischen Erzen, Eisen und Mangan, in Kontakt. Beide Schwermetalle sind in der Erdrinde weit verbreitet und treten häufig gemeinsam in Grundwässern auf. Der Zustand der geringsten freien Enthalpie der unedlen Metalle Eisen und Mangan ist der oxidierte Zustand [Hancke 1998]. Sie kommen also in ihrer reduzierten zweiwertigen Form wasserlöslich und in ihrer oxidierten Form praktisch unlöslich vor. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Metallen besteht darin, dass ihr Redoxverhalten unterschiedlich ist. Im Folgenden wird das Vorhandensein der Elemente Eisen und Mangan im Grundwasser erläutert und im Hinblick auf die kapillarelektrophoretische Erfassung der Kationen die Stabilität der einzelnen Oxidationsstufen beschrieben.

¹ DIN EN ISO 4049-3 (10/1994): Hydrologie - Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie.

3.1.1 Vorkommen und Stabilität der Oxidationsstufen des Elementes Eisen im Grundwasser

Als vierthäufiges Element in der Erdkruste ist Eisen im Spurenbereich in fast allen Böden und Gesteinen vorhanden und in den meisten Grundwässern nachweisbar. Unter reduzierten Bedingungen, d.h. bei Sauerstoffdefizit ($<1,5 \text{ mg O}_2/\text{l}$), hohen Kohlendioxid-, Ammoniumionen- und Schwefelstoff- Gehalten, sind in Grundwässern Konzentrationen von 1 bis 10 mg/l an gelöstem Eisen festzustellen. Das gesamte im Grundwasser gelöste Eisen liegt zumeist als Eisen(II)-Ionen mit der Oxidationsstufe +2 vor. Gelöstes Eisen wird aus Mineralien wie Hämatit, Magnetit, Siderit oder Pyrit (Eisensulfide, FeS_4) freigesetzt, hat in Wasser eine hohe Löslichkeit und kann gut mit dem Wasser transportiert werden (Grundwasserleiter) [Kölle 2010]. Zweiwertige Eisen-Ionen können im Wesentlichen als folgende Salze im Grundwasser vorkommen: Eisenhydrogencarbonat, Eisenchlorid, Eisensulfat und Eisennitrat [Schwedt et al. 1981]. In sauerstoffhaltigen Grundwässern ($>2 \text{ mg O}_2/\text{l}$), bei einem pH-Wert > 7 und einem Redoxpotenzial $> 400 \text{ mV}$ liegt Eisen überwiegend im oxidierten Zustand als Eisen(III)-verbindungen in Form von Oxiden bzw. Oxidhydraten vor und ist gelöst entweder in sauren Wässern ($\text{pH} < 5$) oder nur in Spuren nachweisbar. Als hydratisiertes Kation kann Eisen auch in Form von Komplexen mit organischen Verbindungen (Huminsäuren) vorliegen. Diese Komplexe bilden im Gewässer biochemisch weitgehend stabile Restkörper. Durch die schwere Abbaubarkeit des Komplexes ist auch das daran gebundene Eisen wenig bioverfügbar. Das im Komplex vorliegende Eisen wird oft bei Wasseruntersuchungen im Gesamteisengehalt mit nachgewiesen, hat jedoch auf Gewässerorganismen keinen direkten Einfluss. Allgemein ist die Oxidation von Eisen(II)-Verbindungen in einem hohen Maß vom pH-Wert und der Sauerstoffkonzentration abhängig. Unter neutralen Bedingungen (pH-Wert > 7), einer Sauerstoffsättigung von 9,5 bis 12 mg O_2/l und einem Redoxpotenzial von 600 mV erfolgt die Oxidation abiotisch und somit ohne die Beteiligung von Mikroorganismen.

Grundwässer können gelöstes Eisen(II) zum Beispiel durch Oxidation von Eisensulfiden durch Nitrat aufnehmen. Bei der Denitrifikation von reduzierten Gewässern wird durch die Reaktionsgleichung der Oxidation von Eisensulfiden durch Nitrat veranschaulicht, dass erhöhte Eisen(II)- und Sulfatkonzentrationen entstehen können. Gleichzeitig sollte kein Nitrat mehr vorhanden sein.



Es kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass bei pH-Werten unter 7 weitergehende Reaktionen durch Oxidation der entstandenen Eisen(II)-Ionen durch Nitrat unter Bildung von Oxidhydraten oder durch im Grundwasser enthaltene Hydrogencarbonate erfolgen [Kölle 2010]. Die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Nitrat gibt somit Auskunft darüber, wie hoch die Eisenkonzentrationen im Grundwasser ist. Ab einer Eisenkonzentration von 0,2 mg/l schließt die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft (DVWK), die Anwesenheit von Nitrat aus [8].

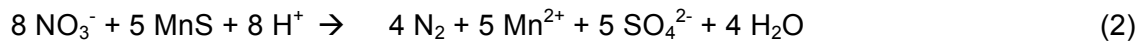
Durch das Vorhandensein von sauerstoffzehrenden Substanzen, wie zum Beispiel Öl, erfolgt im Grundwasser ein vollständiger Verbrauch des gelösten Sauerstoffes durch Umsetzungsprozesse. Ausschließlich anaerobe Mikroorganismen sind unter diesen Bedingungen noch im Grundwasser anzutreffen. Sie erzeugen die Energie zur Aufrechterhaltung ihrer Stoffwechselprozesse durch Reduktion von metallischen Eisen- oder Manganverbindungen. Durch Reduktion von dreiwertigen, unlöslichen Eisenverbindungen in die zweiwertige Form entstehen wasserlösliche Eisenverbindungen [Hütter 1994].

Eine allgemeine und einfache Beurteilung des Vorkommens von Eisen(II)-Ionen bzw. Eisen(II)- Verbindungen in natürlichen Systemen kann mit dem Pourbaix-Diagramm erfolgen, welches im Anhang auf der Seite 81 dargestellt wird (Abbildung 36) [Pourbaix 1998]. Eine Kategorisierung ist mit Hilfe des pH-Wertes (x-Achse) und des Redoxpotenzials (25 °C) (y-Achse) möglich.

3.1.2 Vorkommen und Stabilität der Oxidationsstufen des Elementes Mangan im Grundwasser

Das Element Mangan ist nach Eisen und Titan das am häufigsten auftretende Nebengruppenelement in der Erdkruste. Mangan findet man überwiegend in Erzen, von denen Braunerz am häufigsten vorkommt und für den Abbau am bedeutendsten ist. Es besitzt ähnliche geochemische Eigenschaften wie Eisen und ist deshalb in der Regel zusammen mit Eisen im Grundwasser anzutreffen. Maximale Werte liegen bei 1 bis 2 mg/l. Im Grundwasser liegen nur lösliche Mangan-Ionen der Oxidationsstufe +2 vor, die aufgrund des halbgefüllten d-Orbitals am stabilsten sind [Hütter 1994]. Das blassrosafarbene Hexaaqua-Mangan(II)-Ion ist in wässriger Lösung bei pH-Werten zwischen 0 und 9 oxidationsstabil. Zewertige Mangan-Ionen können im Wesentlichen als folgende Salze im Grundwasser vorkommen: Manganhydrogencarbonat, Manganchlorid, Mangansulfat und Mangannitrat [Schwedt et al. 1981]. Gelöstes Mangan kann durch

die gleiche beschriebene Mobilisierungsmöglichkeit des Eisens, Oxidation von Mangansulfiden durch Nitrat, ins Grundwasser aufgenommen werden. Analog zu den bestehenden Eisenverbindungen existieren Mangansulfide MnS (Alabandin) und MnS₂ (Hauerit) in einem reduzierten Grundwasserleiter. Folgende Reaktionsgleichung entspricht der Oxidation von Mangansulfiden durch Nitrat im Grundwasser:



Der wesentliche Unterschied zwischen Mangan und Eisen zeigt sich bei der weiterführenden Oxidation des Mangans durch Nitrat. Mangan kann nicht wie Eisen durch Nitrat nach der Mobilisierung weiter oxidiert werden, sondern nur durch Sauerstoff. Dieser von Mangan zur Oxidation benötigte Sauerstoff ist jedoch nicht mehr in den Schichten der Grundwasserleiter enthalten, wo die Denitrifikation abläuft [Kölle 2010].

Bei den in Wasser unlöslichen Oxiden (Oxidationsstufe +2 und +4) handelt es sich um MnO₂ (Braunstein) und Mn₃O₄ (Hausmannit), welche beim Zutritt von Luftsauerstoff (9,5 bis 12 mgO₂/l) ausgefällt werden. Braunstein bzw. Mangan(IV)dioxid besitzt einen amphoteren Charakter und löst sich nur in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Mangan(IV)sulfat auf. Im Bezug auf die Grundwasseraufbereitung wirkt sich Mangan störender als Eisen aus, da Mangan(II)-Ionen weniger leicht als Eisen(II)-Ionen oxidiert und entfernt werden können. Manganhaltige Wässer bleiben bei pH-Werten von unter 8 auch bei Gehalten von mehreren mg/l klar und farblos, da das gelöste Mangan (Mn²⁺) durch Luftsauerstoff erst bei darüber liegenden pH-Werten oxidiert und ausgefällt wird. Bei Mangan wirken alle Oxidationsstufen höher als +2 oxidierend. Hohe Konzentrationen führen zum übermäßigen Wachstum von Manganbakterien. Die freie Energie aus der Manganoxidation wird für Biosynthesezwecke verwendet. Außerdem hat die Manganoxidation einen fördernden Einfluss auf die Vermehrung der Zellen und bei ganzen Zellen bzw. zellfreien Extrakten findet eine autotrophe CO₂-Fixierung statt [Michalke et al. 2014].

3.1.3 Methoden zur analytischen Bestimmung von Mangan und Eisen

Die optische Emissionsspektrometrie nach Anregung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist ein spektralanalytisches Verfahren zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von gelöstem Eisen und Mangan in Umweltproben. Die Proben werden zunächst zerstäubt und das dabei erzeugte Aerosol in eine Plasmafackel transportiert. Dort werden die Elemente entsprechend angeregt. Mittels eines durch

induktive Hochfrequenz-Kopplung erzeugten Plasmas (ICP) werden charakteristische Emissionsspektren erhalten. Die Spektren werden durch ein Gitterspektrometer in Linien zerlegt und diese werden mittels eines Detektors beobachtet. Die vom Detektor erzeugten Signale werden in einem Computersystem verarbeitet und überwacht. Als Ergebnis entsteht ein Messsignal, dessen Peakhöhe proportional zur Konzentration des zu bestimmenden Elements ist [7]. Da die erhaltenen Signale stabil und zeitunabhängig sind, können sie gespreizt werden. Im Vergleich zur CE zeigt sich, dass mit Hilfe der ICP-OES niedrigere Konzentrationen nachgewiesen werden können. Die Nachweisgrenzen für Eisen liegen bei 0,9 bis 1,2 µg/l und für Mangan bei 2,0 bis 5,0 µg/l [Nauer et al. 1997]. Die Analysenzeit des ICP-Gerätes ist außerdem abhängig vom Gehalt der zu untersuchenden Komponenten in den Proben. Je kleiner die zu erwartenden Konzentrationen in den Proben sind, desto länger dauert die Analyse an. Diese Abhängigkeit, zwischen dem Elementgehalt und der Analysenzeit, ist bei der kapillarelektrophoretischen Bestimmung nicht gegeben. Die Analysenzeiten und das Probenvolumen sind fest vorgeschrieben und können nur unmittelbar vor den Analysen angepasst werden.

Für die Bestimmung von gelösten Eisen(II)-Ionen, getrennt von Eisen(III)-Ionen, kommt in den Analyselaboren häufig die **photometrische Bestimmung** zum Einsatz. Zweiwertiges Eisen reagiert mit 1,10-Phenanthrolin zu einem intensiv orangeroten Chelatkomplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Die Verbindung ist stabil im pH-Bereich von 2,5 bis 9, wobei die Reaktion nur durch wenige Fremd-Ionen gestört wird [Hütter 1994]. Die photometrische Bestimmung wird bei einer Wellenlänge von 510 nm durchgeführt. Nicht in Form von Eisen(II)-Ionen vorliegendes Eisen wird gegebenenfalls nach Lösen bzw. Aufschluss durch Reduktion mittels Hydroxylammoniumchlorid in Eisen(II)-Ionen überführt. Mit diesem Verfahren lassen sich Gehalte ab 0,1 mg/l ermitteln [Schwedt et al. 1981]. Der Nachteil gegenüber der Kapillarelektrophorese zeigt sich bei dem verwendeten Probenvolumen (Volumen einer Küvette) und der hohen Vorbereitungszeit von 20 bis 30 Minuten.

3.2 Kapillarelektrophorese

Die Kapillarelektrophorese konnte erst zu Beginn der 80iger Jahre, nach der Einführung von Quarzkapillaren mit kleinsten Innendurchmessern, ihre hohe Leistungsfähigkeit und das damit verbundene Anwendungspotential entfalten. Unter dem Oberbegriff Kapillarelektrophorese werden alle Trennverfahren zusammengefasst, jene die in zy-

lindrischen Trennkompartmenten durchgeführt werden und jene die sich von der trägerfreien Elektrophorese nach Tiselius ableiten [4]. Die relativ junge Analysenmethode eignet sich für polare und ionische Proben und ergänzt das etablierte Trennverfahren der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). In der Kapillarelektrophorese kommen verschiedene Trennmechanismen zum Einsatz, wobei in der Tabelle 13 (Anhang S. 73) die bislang am häufigsten angewendeten CE-Verfahren dargestellt und den einzelnen Trennmechanismen zugeordnet werden.

Das bei dieser Arbeit zum Einsatz kommende Verfahren ist die **Kapillarzonenelektrophorese**. Es ist das einfachste und am häufigsten angewendete Verfahren. Die Proben werden aufgrund ihrer verschiedenen Mobilitäten getrennt. Sie werden als konkrete Zone im Gemisch am Anfang der Kapillare aufgegeben und als voneinander getrennte, diskrete Zone durch den Detektor nachgewiesen (Abbildung 1). Der Puffer hat bei dieser Trenntechnik die Aufgabe, den pH-Wert konstant zu halten und den Ladungstransport zu gewährleisten [Jorgenson 1983].

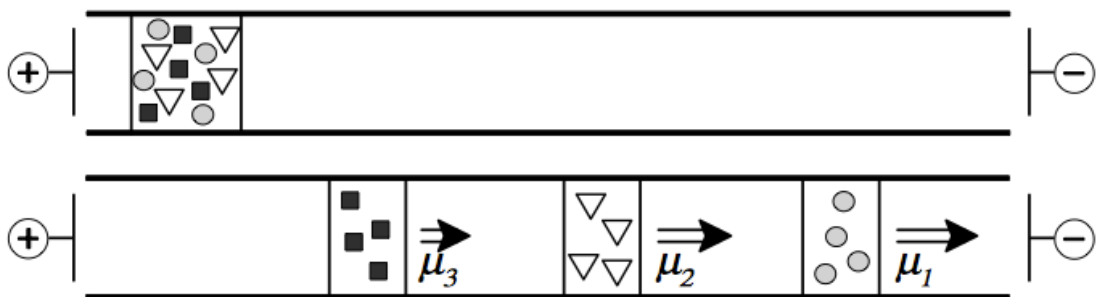


Abbildung 1: Prinzip der Kapillarzonenelektrophorese. Trennung eines Gemisches in diskrete Zonen [Schärwächter 2000].

Einflussfaktoren auf die elektrophoretische Trennung in der Kapillarzonenelektrophorese sind zum Beispiel pH-Wert, Zusammensetzung des Puffers, Kapillarlänge und Kapillarinne Durchmesser, Spannung bzw. Feldstärke und Temperatur [Engelhardt 1994]. Durch den Zusatz von Tensiden zum Elektrolyt kann z.B. die Selektivität bzw. die Trennleistung verändert werden. Ein häufig eingesetztes Tensid ist Natriumdodecylsulfat (SDS), welches aus einer polaren, hydrophilen Kopfgruppe und einem unpolaren, hydrophoben Schwanz besteht. Ab einer bestimmten kritischen Konzentration in der Lösung bildet das SDS Mizellen [Srinivasu 2002]. Eine Mizelle besteht, abhängig vom Tensidtyp aus ca. 100 Tensidmolekülen, die in der Lage sind die zu trennenden Teilchen zu umschließen und Kationen nach außen hin negativ zu laden. Die elektrophoretische Wanderung in der Kapillare kann somit umgekehrt, gestoppt oder verlang-

samt werden [URL-3]. Der detaillierte Trennmechanismus und Aufbau der CZE wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.1 Elektrophorese und Elektroosmotischer Fluss

Die Trennung der Probenbestandteile in der Kapillare wird zum einen durch **Elektrophorese** und zum anderen durch das Mitwirken des **elektroosmotischen Flusses** hervorgerufen. Die elektrophoretische Wanderung bildet die erste auftretende Bewegungsgeschwindigkeit von Ionen in Kapillaren. Mit zunehmender Spannung U und damit wachsender Feldstärke E erfolgt eine Erhöhung der einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten (v) der Ionen. Dabei ist die **Wanderungsgeschwindigkeit** (v) durch das Produkt aus seiner elektrophoretischen Mobilität (μ_e) und aus dem angelegten elektrischen Feld (E) in der Gleichung (3) gegeben [Engelhardt 1994].

$$v_{theoretisch} = \mu_e \cdot E = \frac{z \cdot F \cdot E}{6 \cdot \Pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3)$$

z	... effektive Ladung des Ions
F	... Faradaykonstante [$\text{As} \cdot \text{mol}^{-1}$]
E	... elektrische Feldstärke [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$]
η	... Pufferviskosität [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
r	... Hydrodynamischer Radius des Ions [pm]
N_A	... AVOGADRO-Konstante [$1 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Die praktische Ermittlung der zurückgelegten Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions berechnet sich aus dem Quotienten der Weglänge L_{eff} (Kapillarlänge vom Inlet bis zum Detektor) und der **Migrationszeit** t_m des Peaks aus dem ermittelten **Elektropherogramm** [Vornicescu 2007]. :

$$v_{praktisch} = \frac{L_{\text{eff}}}{t_m} \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (4)$$

Da das elektrische Feld über die Gesamtlänge der Kapillare abfällt, die Moleküle aber nur die effektive Kapillarlänge (L_{eff}) in der Migration nutzen, ist die Unterscheidung zwi-

schen der Gesamtlänge der Kapillare (L_{Ges}) und der Länge vom Inlet bis zum Ort der Detektion (L_{eff}) immer zu beachten.

Die **elektrophoretische Mobilität** für ein gegebenes Ion und dessen Medium ist eine Konstante, die charakteristisch für das jeweilige Ion ist. Wird eine konstante Spannung von 10 – 30 kV angelegt, so erfolgt eine Trennung auf Grund verschiedener Wanderungsgeschwindigkeiten der Probe im Trennpuffer. Durch folgende Gleichungen (5) und (6) kann die Mobilität μ_e des beschleunigten Ions durch das elektrische Feld berechnet werden [Schärwächter 2000].

$$\mu_{e(\text{theoretisch})} = \frac{z \cdot e_o}{6 \cdot \Pi \cdot r \cdot \eta} = \frac{v_{inj}}{E} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5)$$

- z ... effektive Ladung des Ions
- e_o ... Elementarladung [C]
- η ... Pufferviskosität [Pa*s]
- r ... Hydrodynamischer Radius des Ions [pm]
- v_{inj} ... Probenzonengeschwindigkeit [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
- E ... elektrische Feldstärke [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$]

Die Gleichung (5) macht deutlich, dass die elektrophoretische Mobilität (μ_e) bei konstanter Feldstärke und gleichbleibender, definierter Pufferzusammensetzung eine substanzspezifische Größe darstellt und damit für die Stofftrennung entscheidend ist. Es ist von der Tatsache auszugehen, dass kleine, stark geladene Teilchen eine höhere Mobilität besitzen, als große schwach geladene Teilchen. Die Mobilität ist neben den in der Gleichung (5) angesprochenen Parametern, vom pH-Wert, von der Temperatur und von der Ionenstärke des Puffers abhängig [Engelhardt 1994].

Eine praktische Ermittlung der elektrophoretischen Mobilität erfolgt über folgende Gleichung (6):

$$\mu_{e(\text{praktisch})} = \frac{L_{\text{eff}} \cdot L_{\text{Ges}}}{t_m \cdot U} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (6)$$

- L_{eff} ... Kapillarlänge vom Inlet bis zum Detektor [cm]

L_{Ges}	... Gesamtlänge der Kapillare [cm]
t_m	... Migrationszeit des Peaks [s]
U	... Spannung [V]

Das Phänomen der **Elektroosmose** wird ausschließlich bei der elektrophoretischen Trennung in Kapillaren beobachtet und bildet neben der allgemeinen Elektrophorese die zweite Bewegungsgeschwindigkeit der Ionen. Unter **EOF** versteht man die Bewegung des gesamten Elektrolyten relativ zur Kapillarwand unter Einfluss eines elektrischen Feldes. Auslöser für dieses Phänomen sind Wechselwirkungen zwischen Ionen des Puffersystems und der Oberflächenladung von Materialien innerhalb der Kapillare. Am häufigsten wird der EOF beim Einsatz von Quarzkapillaren durch die Deprotonierung von Silanolgruppen und der Entstehung einer elektrischen Doppelschicht an deren Oberfläche genutzt [Vornicescu 2007]. An die negativ geladene Kapillarwand lagern sich Kationen aus dem Puffersystem an, die im elektrischen Feld zur Kathode wandern. Aufgrund der Clusterstruktur des Wassers wird dabei die gesamte Flüssigkeitssäule in der Kapillare mitgerissen. Somit können sowohl Anionen als auch neutrale Teilchen durch den elektroosmotischen Fluss am Detektor detektiert werden. Dabei erscheinen Kationen zuerst am Detektor und Anionen, auf Grund ihrer negativen Eigenladung zuletzt am Detektor.

Die elektrophoretische Mobilität des Puffers lässt sich sowohl theoretisch, als auch praktisch berechnen. Zur Ermittlung eines praktischen EOF, z. B. durch das Erfassen eines Neutralteilchens in einer Quarzkapillare, wird die Gleichung (6) genutzt. Für die theoretische Bestimmung wird in Abhängigkeit des ζ -Potenzial folgende Gleichung (7) verwendet [Brito-Neto 2005]:

$$\mu_{eof} = \frac{\varepsilon_p \cdot \zeta}{\eta} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (7)$$

ε_p ... Dielektrizitätskonstante [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$]

Unter Berücksichtigung des EOF verändert sich die Wanderungsgeschwindigkeit (v) eines Analyten wie folgt (8) [Engelhardt 1994]:

$$v = \mu_t \cdot E = (\mu_e + \mu_{eof}) \cdot E \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (8)$$

Die gesamte beobachtete Bewegung μ_t eines Ions setzt sich zusammen aus der elektrophoretischen Mobilität des Ions μ_e und dem elektroosmotischen Fluss μ_{eof} .

3.2.2 Allgemeiner apparativer Aufbau

Die wesentlichen Komponenten einer Messanlage für die Anwendung der kapillarelektrophoretischen Methoden sind in der Abbildung 2 dargestellt [Schärwächter 1975]. Die Hauptkomponente bildet die Kapillare, welche mit den Nebenkomponten Kühlvorrichtung und den beiden Elektroden mit Pufferreservoir verbunden ist. Die Anlage ist mit einem Netzgerät jeweils an einem Ende der Kapillare positioniert. Als Photometer kommt der Detektor in der Apparatur zum Einsatz. Die verwendeten Spannungen in der CE betragen zwischen 100 – 30.000 V, bei Stromstärken zwischen 10 μ A und 10 mA. Die meist verwendeten Quarzkapillaren (englisch Fused-Silica, Abbildung 2) oder Borsilikatglaskapillaren weisen einen Durchmesser von 20 – 100 μ m und eine Gesamtlänge von 10 bis 150 cm auf.

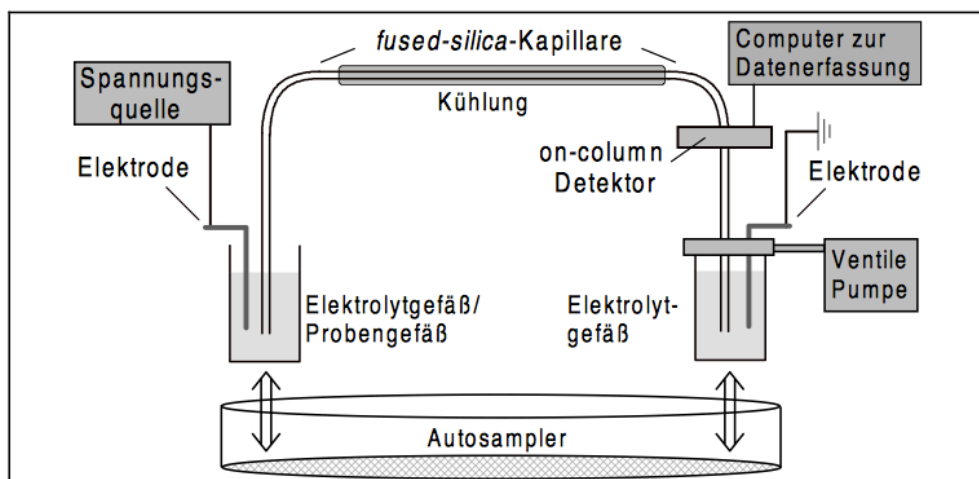


Abbildung 2: Instrument für die Kapillarelektrophorese [Schärwächter 1975]

Zum Schutz der empfindlichen Kapillaren sind sie meist mit einem Polymermantel beschichtet, der an der Detektionsstelle jedoch unterbrochen sein muss. Im Innenraum der Kapillare werden Oberflächenbinder, wie zum Beispiel ionisierbare Silanolgruppen, eingesetzt. Die Kühlvorrichtung soll allein zum Regeln der Temperatur des Kapillargefäßes dienen, um die bestmöglichen Durchführungsbedingungen zu schaffen [Böcker 1997].

3.2.3 Hydrodynamische Injektion

Die **hydrodynamische Injektion** ist neben der elektrokinetischen und der hydrostatischen Injektion der am häufigsten verwendete Injektionsvorgang in der Kapillarelektro-

phorese. Bei der hydrodynamischen Injektion unterscheidet man zwischen Druck- und Vakuum– Injektion [Li 1992]. Es erfolgt dabei eine Druckdifferenz zwischen Probengefäß und Kapillarende, wobei entweder beim Probengefäß der Druck erhöht oder am Kapillarende der Druck verringert wird. Für eine bestimmte Zeit wird Druck auf das Probenvial am Eingang der Kapillare angelegt. Wenn der Druck auf das Probengefäß ausgeübt wird, wird dieser allmählich auf seinen Sollwert von maximal 50 mbar erhöht. Die Injektion ist nach Injektions- und Korrekturzeit abgeschlossen und der Trennvorgang beginnt [Kuban 1999].

Bei einer hydrodynamischen Injektion lässt sich die aufgegebene Probenmenge (V) über folgende Gleichung berechnen [Engelhardt 1994]:

$$V = \frac{\Delta P \cdot \Pi \cdot r^4 \cdot t_{inj}}{8 \cdot \eta \cdot L_{Ges}} \quad [\text{nl}] \quad (9)$$

ΔP ... Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden [mPa]

r ... Kapillarradius [cm]

t_{inj} ... Injektionszeit [s]

η ... Pufferviskosität [Pa*s]

L_{Ges} ... absolute Kapillarlänge [cm]

Der Gleichung (8) kann man entnehmen, dass die aufgegebene Probenmenge ausschließlich von der Druckdifferenz und der Injektionszeit abhängig ist [Engelhardt 1994].

Für die Ermittlung der Probenzonenlänge (l_{inj}) wird folgende Gleichung (9) verwendet:

$$l_{inj} = t_{inj} \cdot v_{inj} \quad [\text{cm}] \quad (10)$$

t_{inj} ... Injektionszeit [s]

v_{inj} ... Probenzonengeschwindigkeit [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

Die Probenzonenlänge kann theoretisch aus dem Produkt der Probenzonengeschwindigkeit v_{inj} und der Injektionszeit t_{inj} berechnet werden. Dabei ergibt sich eine Probenzonengeschwindigkeit (10) aus [Engelhardt 1994]:

$$v_{inj} = \frac{\Delta P \cdot d^2}{32\eta \cdot L_{Ges}} \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (11)$$

ΔP ... Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden [mPa]

d ... Kapillarinneendurchmesser [cm]

η ... Pufferviskosität [Pa*s]

L_{Ges} ... absolute Kapillarlänge [cm]

3.2.4 Detektion

Zur **Detektion** werden bei CE-Verfahren hauptsächlich **UV-vis-Detektoren** verwendet. Es ist der am häufigsten eingesetzte Typ, da sich damit die meisten Analyten mit ihren funktionellen Gruppen als Chromophore erfassen lassen. Als Chromophore bezeichnet man Doppelbindungssysteme und andere Gruppen mit einer charakteristischen Elektronenbande. Der Aufbau entspricht einem Zweistrahl-UV-Vis-Spektrometer, bis auf die Tatsache, dass die Probe in einer Durchflussküvette vermessen wird. Durch die Kopplung mehrerer Detektoren können diverse Wellenlängen gleichzeitig vermessen werden. In der Abbildung 2 ist die Detektion mit „on-column“ bezeichnet worden, was darauf hinweist, dass die Detektion durch ein Fenster ohne äußere Polyimidbeschichtung erfolgen soll [URL-3][McManigill 1986]. Neben der UV-vis-Detektion kommt es auch oft zur Verwendung von Fluoreszenzdetektoren. Der Aufbau entspricht dem eines Fluoreszenzspektrometers. Vorteile des **Fluoreszenzdetektors** sind seine niedrige Nachweisgrenze und seine hohe Selektivität. Allerdings zeigen nur relativ wenige Substanzen Fluoreszenz, so bleibt sein Anwendungsgebiet stark beschränkt [URL-3].

3.3 Untersuchungsgebiet

Es handelt sich bei dem Standort der Probenentnahme um einen ehemaligen Flugplatz und Tanklager der Roten Armee. Der Flugplatz wurde von 1936 bis 1939 erbaut und bis 1945 als Werksflughafen genutzt. Durch einen Luftangriff wurde der Platz im April 1945 vollständig zerstört. Die Start- und Landebahn des Werkflugplatzes wurden jedoch instand gesetzt und bis 1954 von den sowjetischen Luftstreitkräften als Militärflugplatz genutzt. Nach dem Abzug der sowjetischen Besatzungsmacht wurde das ca. 334 ha große Gelände bis 1996 stillgelegt. Im Jahr 1996 begannen die ersten Erkundungen und Bewertungen der Altlasten in Form von Bodenkontaminationen auf dem ehemaligen Flugplatz. Im mit Kerosin in Grundwasser und Boden zum Teil hochbelas-

teten Flugplatz fand von 2000 bis 2001 eine kombinierte Kampfmittelräumung und Bodensanierung statt. Insgesamt wurde auf einer Fläche von ca. 100.000 m³ Boden bewegt sowie über 20 t Munition geborgen. Circa 5.000 t höher belasteter Boden wurde vor Ort bis 2008 behandelt, bis die Konzentration (<1000 µg/l) von Mineralöl- und Kohlenwasserstoffe (MKW) einen Einbau des Bodens in Gewerbegebieten zuließen. Um die Fläche wieder in den Wirtschafts- und Naturkreislauf eingliedern zu können, wurde 2009 ein Bebauungsplan für erste altlastenfreie Teile der Fläche entwickelt. So entstanden dort in den Jahren 2010/11 auf einem 81 ha großem Areal ein erstes Industriezentrum. Die bis heute noch stark belastete und überwachte Sanierungszone liegt direkt an einem Fluss. Zwischen 2005 und 2008 sah das Sanierungskonzept eine Auskoffierung bzw. das Ausbaggern des mit Kerosin-Phase belasteten Grundwasserbereichs in ca. 2 m Tiefe vor. Die Sanierungszone erstreckt sich über eine Fläche von ca. 10 ha. und besitzt insgesamt 12 Entnahme- und Infiltrationsbrunnen, sowie 29 Grundwassermessstellen und eine Grundwasserreinigungsanlage auf einer Geländehöhe von maximal 35,5 m. 17 Grundwassermessstellen sind seit Mai 2013 gezielt für das Grundwassermonitoring und somit für die Untersuchung von Mangan und Eisen im Grundwasser ausgeschildert. Die Infiltrationsbrunnen dienen zur hydraulischen Sanierung. Kontaminiertes Grundwasser wird dabei aus den errichteten Brunnen abgepumpt und anschließend über Aktivkohlefilter gereinigt. Aufschwimmendes Mineralöl wird durch Ölbindemittel gebunden. Größere, dem Brunnen zufließende Mengen werden durch Skimmer kontinuierlich aus dem Grundwasserbereich entfernt. Gleiches geschieht in der Grundwasserreinigungsanlage. Wie in der Abbildung 3 zu erkennen ist, entstand nach der Nassauskoffierung der Sanierungszone ein sandiger und zum großen Teil vegetationsloser Boden.



Abbildung 3: Nassauskoffierung der zu untersuchenden Sanierungszone des Tanklagers 2010.

3.4 Validierung

Unter Validierung versteht man den Prozess, der durchgeführt wird, um sicher zu stellen, dass eine analytische Methode für den beabsichtigten Zweck geeignet ist. Nach welchen Parametern eine Methode validiert werden soll, hängt von dem Ziel ab, welches die Methode erreichen möchte. Die Validierungsparameter, die in dieser Arbeit gefordert werden, beziehen sich auf die Beurteilung bzw. der Prüfung der Verunreinigung und auf den gewonnenen Gehalt der analytischen Methode.

Die Linearität bzw. die Kalibrierung ist das erste Validierungselement was geprüft wird. Sie beschreibt die Fähigkeit innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches Ergebnisse zu liefern, die der Konzentration des Analyten direkt proportional sind. Hierzu sollen mindesten fünf Analysenkonzentrationen untersucht werden. Zur Beurteilung des Analysensignals als Funktion der Konzentration wird für die statistische Auswertung die Berechnung der linearen Regression empfohlen. Es ergibt sich dabei eine Gerade, die durch den Ordinatenursprung und Steigung angegeben wird. Die Kalibriergerade unter Nutzung von Standards erlaubt nur zum Teil Rückschlüsse auf die Linearität der Methode. Es ist daher erforderlich, diese im Zuge der Methodenvvalidierung mit realen Proben nachzuweisen [Kromidas 2008]. Oft kommt es zur Verwendung einer Mehrfach-Kalibrierung. Man kann die zufälligen Schwankungen verringern, indem man die Signalgröße für jede Probe mehrmals (fünfmal) misst. An jeder Stelle wird dann mit dem Mittelwert aus diesen Messungen weitergerechnet. Die Parameter b und a der Geradengleichung sind dann sicher bzw. ihre Unsicherheitsbereiche werden kleiner. Dadurch sinkt auch die Ergebnisunsicherheit bei der analysierten Probe.

Bei der Entwicklung quantitativer chromatographischer, spektroskopischer und anderer instrumenteller Analysenverfahren wird im Allgemeinen eine Angabe der Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze gefordert. Dies ist speziell in diesem Bereich der Spurenanalytik und Reinheitskontrolle, aber auch allgemein bei der Qualitätssicherung und Validierung von quantitativen Methoden der Analytischen Chemie von besonderem Interesse [Kromidas 2008].

Die Nachweisgrenze beschreibt die kleinste Konzentration der untersuchten Substanz, die mit der entsprechenden Methode detektiert werden kann. Die Bestimmungsgrenze dagegen ist der kleinste, mit einer festzulegenden statistischen Wahrscheinlichkeit erkennbare Gehalt eines Stoffes, der bei einmaliger Analyse quantitativ nachgewiesen

werden kann. Nach der ICH-Richtlinie kann die Nachweis- und Bestimmungsgrenze basierend auf der Standardabweichung des Signals und der Kalibrierfunktion (Steigung) ermittelt werden [1]. Die Ermittlung kann über das Signal/Rausch-Verhältnis oder gemäß DIN 32645 nach dem Leerwert- oder dem Kalibrierkurvenverfahren erfolgen [2]. Die Bestimmungsgrenze liegt naturgemäß über der Nachweisgrenze. Als Faustregel gilt: die Bestimmungsgrenze ist dreimal die Nachweisgrenze. Die Erfassungsgrenze gibt den Mindestgehalt an, der mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. An der Erfassungsgrenze sind der Fehler 1. Art (alpha-Fehler) und der Fehler 2. Art (beta-Fehler) gleich groß. Die Erfassungsgrenze ist dann etwa doppelt so groß wie die Nachweisgrenze. Die Bestimmungsgrenze sollte größer als die Erfassungsgrenze sein, da erst oberhalb der Erfassungsgrenze Angaben über Gehalte entsprechender Proben als sinnvoll bewertet werden. Nach DIN 32645 darf als Qualitätsgarantie für den Höchstgehalt eines Bestandteils im untersuchten Stoff nur die Erfassungsgrenze herangezogen werden [Kromidas 2008] [2].

4 Material und Methoden

Die kapillarelektrophoretischen Untersuchungen von Eisen-Ionen und Mangan-Ionen werden mit Hilfe des CE Agilent Systems 1600 durchgeführt. Agilent liefert die für die Analyse benötigten Lösungen bzw. Chemikalien auf Anfrage. Dabei werden keine Informationen über Zusammensetzungen bzw. Bestandteile bereitgestellt. Das folgende Kapitel beschreibt zum einen die Funktionsweise des CE Agilent System und die zur praktischen Analyse verwendeten Materialien und zum anderen die einzelnen Schritte der Durchführung von der Probenentnahme bis hin zu kapillarelektrophoretischen Bestimmung der Probenbestandteile Eisen und Mangan.

4.1 Material

4.1.1 CE Agilent System 1600

Bei dem Kapillarelektrophoresesystem handelt es sich um das Agilent CE System 1600 von der Firma Agilent Technologies Deutschland GmbH aus Böblingen. Die wichtigsten Bestandteile der verwendeten Agilent-Apparatur werden in der Abbildung 4 und der dazugehörigen Beschreibung hervorgehoben.

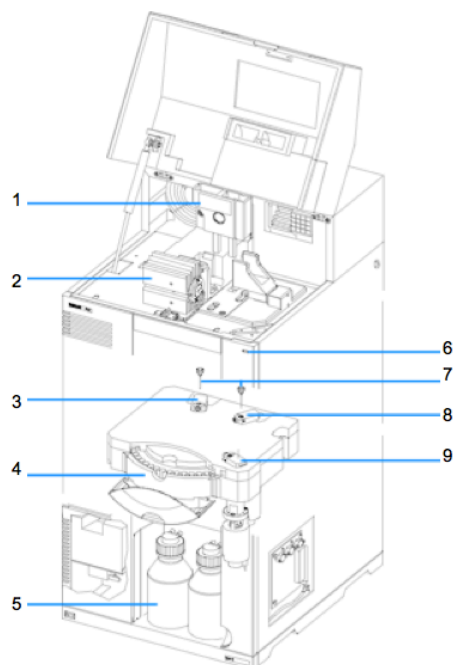


Abbildung 4: Bestandteile des CE Agilent System 1600 [Agilent Technologies 2000]

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1- Kapillarkassette | 6- Status Anzeige (LED) |
| 2- Dioden-Array Detektor | 7- Elektroden |
| 3- Outlet Lift | 8- Inlet Lift |
| 4- Tray | 9- Replenishment Lift |
| 5- Replenishment Flaschen | |

Die drei Hauptbestandteile des Systems sind die Kapillare in der Kapillarkassette (1), die Hochspannungsquelle (6) und der Dioden-Array Detektor. (2). Bei der verwendeten **Kapillare** handelt es sich um eine Quarzkapillare (Fused-Silica Kapillare) mit einem Innendurchmesser von 50 μm , einer effektiven Trennlänge von 72 cm und einer Gesamtlänge von 80,5 cm. Nach einer Länge von 72 cm befindet sich auf der Kapillare ein Detektorfenster, welches man auf der von Agilent gelieferten Kapillare an Hand der freigelegten Polyamidschicht erkennt. Die Kapillare wird für den Einbau in das Gerät in eine Kassette (1) gewickelt. Mit Hilfe eines Abstandhalters kann das Detektorfenster der Kapillare in die vorgefertigte Ferche der Kassette justiert werden. Beim Platzieren der Kassette im Gerät müssen die Kapillarenden neben den Elektroden über dem Tray (4) eingeführt werden.

Die **Hochspannungen** für die Durchführung aller möglichen Analysen für dieses Gerät betragen -30 bis +30 kV. Nach der Einstellung einer genau definierten Spannung muss dieser Wert über einen ganzen Trennvorgang konstant gehalten werden, denn beim Anstieg der Spannung erfolgt ebenso ein Anstieg des elektrischen Stromes. Das CE Agilent System ist dazu in der Lage eine Stromstärke von 250 μA zu erreichen. Bei der Kationenanalytik in der CE wird nur maximal ein elektrischer Strom von (-)20 μA erreicht. Die bei einer angelegten Hochspannung entstehende Wärme, kann über die verwendete Kapillare, welche über ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis verfügt, abgeführt werden. Während des Trennvorgangs können Spannungs-und Stromkurve aufgerufen und beobachtet werden, um Hinweise auf eventuelle Störungen zu erhalten [Vornicescu 2007].

Der am CE-Agilent System eingebaute **Dioden-Array-Detektor** überträgt die ermittelten UV-Signale an einen Computer, der die Elektropherogramme aufzeichnet. DAD-Detektoren messen genau wie UV-VIS-Detektoren eine Lichtabsorption durch die Probe im ultravioletten bzw. visuellen Wellenlängenbereich. Die Wandlung in das elektrische Messsignal erfolgt jedoch nicht durch einzelne Photomesszellen, sondern durch ein Diodenarray, das es gestattet, der Zahl der Dioden entsprechend die Anzahl verschiedener Wellenlängen gleichzeitig zu erfassen. Ein Diodenarray ist aus vielen ein-

zelenen Photodioden, 512 bis 1024 Dioden, aufgebaut und bietet also die Möglichkeit von jedem Peak im Elektropherogramm das gesamte UV-VIS-Spektrum aufzunehmen. Die Wellenlänge, bei der die Kationenproben detektiert werden sollen, beträgt 230 nm und 350 nm. Es muss die Wellenlänge eingestellt werden, an der die Verbindung bzw. die Probe ihr maximale Adsorption aufweist [Heiger et al. 1994].

Die Systemsteuerung erfolgt mit der ChemStation Software von Agilent über einen Personalcomputer. Die Abbildung 49 (Anhang S. 89) stellt die Benutzeroberfläche der Software da. Aus der Tabelle 27 (Anhang S. 89) kann man die Funktionen der Benutzeroberfläche der Software entnehmen, welche später bei der Methodenerstellung eine wichtige Rolle spielen.

4.1.2 Gerätefunktionsweise und Trennvorgang

Der in der Abbildung 4 gekennzeichnete Tray dient als Bewegungsapparat der Vials, welcher beim Austausch der Proben- und Puffervials oder bei der Spülung der Kapillaren genutzt wird. Vor jeder Analyse wird eine 15 minütige **Konditionierung** eingeleitet. Für die folgenden Konditionierungen werden ausschließlich einzelne Puffer- und Abfallvials genutzt, die vor bzw. während jeder Analyse an den Eingang bzw. den Ausgang der Kapillare angebracht werden. Die Kapillare lässt sich durch die hydrodynamische Injektion mit den bereitgestellten Proben beladen. Es erfolgt dabei eine Druckdifferenz zwischen Probengefäß und Kapillarende, wobei beim Probengefäß der Druck erhöht und am Kapillarende der Druck verringert wird. Nach der abgeschlossenen Injektionszeit sinkt der Druck auf ein fünftel und geht in eine Korrekturzeit über. Die Injektion ist nach Injektionszeit und Korrekturzeit abgeschlossen und der Trennvorgang beginnt [Kuban et al. 1999].

Die **kapillarelektrophoretische Trennung** in der Kapillare wird durch den verwendeten Plating Bath Puffer modifiziert. Oberflächenaktive Modifizierer des Puffers lagern sich an die negativ geladene Kapillarinnenwand der Quarzkapillare an und verleihen der Kapillarinnenwand nach außen hin eine positive Eigenladung. Durch die positive Kapillarinnenwand kommt es zur Umkehrung des bereits beschriebenen elektroosmotischen Flusses (Kapitel 3.2.1) und der Transport der Moleküle wird in Richtung Anode vollzogen. Unterstützt wird die Umkehrung des EOF durch das Anlegen der Anode an das Ende der Kapillare und das Anlegen der Kathode an den Anfang der Kapillare im Gerät. Der Anionen-Hintergrundelektrolyt weist hohe stabile Bindungskonstanten gegenüber Metallionen auf. Dadurch kommt es zur Anlagerung von Tensid ähnlichen

Bestandteilen des Puffers an die negativ geladenen Metallionen und somit zur Ausbildung von Kationen-Hintergrundelektrolyt Komplexen. [Aguiler et al. 1989]. Zuvor negativ geladene Metallionen erhalten nach außen hin eine positive Ladung und wandern durch ihre gewonnene Mobilität mit den Anionen zu Anode. Anionen besitzen dabei auf Grund ihrer eigenen stabilen Ladung eine größere elektrophoretische Geschwindigkeit in der Kapillare als die Metall-Komplexe. Gerätespezifisch werden während des Trennvorgangs Inlet- und Outlet-Vial an den Eingang bzw. an den Ausgang der Kapillare neben den Platinelektroden geheftet. Die **angelegte Spannung** an die Kapillare erzeugt ein homogenes elektrisches Feld. Über die gesamte Länge der Kapillare werden die geladenen Teilchen der einzelnen Analyten befördert.

Am Ende des Trennvorgangs erfolgt eine **indirekte UV Detektion** in der Kapillare. Durch die im Puffer bzw. im Elektrolyt zugesetzten UV-absorbierende Substanzen können die UV inaktiven Analyten am Detektor erfasst werden.

4.1.3 Chemikalien

- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), Plating Bath Buffer, pH-Wert 3,15, Part Number 5064-8203
- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), Ultra pure water for CE, Part Number 5062-8578
- Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe), Einzelelementstandards (1 g/l): Cr, Cu, Ni, Fe, Mn, Cd, Pb, Zn, Co
- J.T. Baker (Griesheim), HCl, Salzsäure (32%)
- Merck KGaA (Darmstadt), Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat, CAS-Nr. 10025-77-1
- Merck KGaA (Darmstadt), Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, CAS-Nr. 7782-63-0
- Merck KGaA (Darmstadt), Hydroxylammoniumchlorid zur Analyse ACS/ ISO, CAS-Nr: 5470-11-1
- Merck KGaA (Darmstadt), ICP multi-element standard solution IV, CAS-Nr. 38220-00-0
- Merck KGaA (Darmstadt), Mangan(IV)dioxid, CAS-Nr. 1313-13-9
- Merck KGaA (Darmstadt), Mangan(II)sulfat-Monohydrat, CAS-Nr. 10034-96-5
- Merck KGaA (Darmstadt), Nickel(II)sulfat-Hexahydrat, CAS-Nr. 10101-97-0
- Merck KGaA (Darmstadt) 1,19-Phenanthrolin, CAS-Nr: 66-71-7
- Th. Geyer & Co. KG GmbH, Chemsolute® (Renningen), HNO₃, Salpetersäure

4.1.4 Verwendete Materialien

- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), Kapillare- Kationen: bare fused silica capillary (ID: 50 µm, Trennlänge: 72 cm, Gesamtlänge: 80,5 cm)
- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), Vial crimp/snap polypropylene, 1 ml 100/PK, Part Number 5182-0567
- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), CE Vials, wide opening, glas, 2 ml 100/PK, Part Number 5182-9697
- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), Deckel Snap caps polyurethane 100/PK, Part Number 5181-1512
- Henke-Sass, Wolf GmbH (Tuttlingen), 2 ml NORM-JECT Einmalspritzen. Lot. 3H19048
- Macherey-Nagel, VWR Collection (Düren), Mikroporenvorsatzfilter: CHROMA-FIL Xtra PTFE- 45/25, Porengröße: 0,45 µm, ID: 25 mm
- Merck KGaA (Darmstadt), Küvetten Photometer SQ: 10 mm

4.1.5 Verwendete Geräte

- Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen), CE-Agilent System 1600
- Grundfos GmbH (Erkrath), Saugpumpe MP1
- Perkin Elmer (Waltham), ICP-OES Optima 3300 DV
- Shimadzu Europa GmbH (Duisburg), UV 160 UV-VIS Spectrophometer
- WTW GmbH (Weilheim), pH-Meter pH 320/ pH 340
- WTW GmbH (Weilheim), Leitfähigkeitsmessgerät LF 330

4.2 Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt die Durchführung der Probenentnahmen, bis hin zu kapillarelektrophoretischen Bestimmung der Probenbestandteile Eisen und Mangan mit Hilfe des CE-Agilent Systems 1600.

4.2.1 Probenentnahme und Aufbereitung

Zu Beginn der Probenentnahme wurden die drei Grundwassermessstellen (Anhang S. 79 Abbildung 35) ausgelotet. Dabei wurde zum einen die Tiefe von dem Messstellenkopf (Oberkante) bis zum Grundwasserstand und zum anderen die Tiefe vom Grundwasserstand bis zum Grund der Messstelle (Unterkante) ermittelt. Mit Hilfe der berechneten Länge der Wassersäule (Grundwasserstand bis Unterkante) und dem bekannten Durchmesser des Bohrloches konnte das hydraulische Kriterium (12) vor Ort und somit das optimale 1,5 fache Abpumpvolumen als Voraussetzung für eine repräsentative

Probenentnahme berechnet werden [Dehnert 2001][4]. Der Tabelle 17 im Anhang auf der Seite 79 können alle wichtigen Angaben zu den Grundwassermessstellen entnommen werden.

$$V = n \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot l \quad [l] \quad (12)$$

V... Abpumpvolumen [l]

d... Bohrlochdurchmesser [cm]

l... wassererfüllte Filterlänge [m]

n... Faktor 1,5

Zur Probenentnahme wurde eine Kreislumppe bzw. Saugpumpe von GRUNDFOS Industrie verwendet, welche 1 m oberhalb des Filterrohrs positioniert wurde (Anhang S. 85 Abbildung 35). Die optimale Förderrate bzw. Abpumprate wurde durch das gewonnene Volumen an Wasser in 10 Sekunden festgelegt. In die Messstelle wurde ein Rohr mit einer Mindestdistanz zum Untergrund der Grundwassermessstelle von 1 m eingehängt, um den Flüssigkeitstransport durch das Saugen der Pumpe ohne Aufwirbelungen von Trübstoffen aus dem Bereich des Messstellenbodens zu gewährleisten. Das abgepumpte Grundwasser wurde unterstromig unter Berücksichtigung der Geländetopographie in 5 m Entfernung von der Messstelle versickert. Die Tabellen 18, 19 und 20 im Anhang auf den Seiten 79 bis 80 stellen alle genauen Volumen-, Zeit- und Maßangaben zur Durchführung der Probenentnahme der drei Grundwassermessstellen dar. Während des Abpumpens wurden alle 5 Minuten (abhängig von der Abpumprate bzw. Abpumpzeit) folgende Parameter gemessen:

- Elektrische Leitfähigkeit
- Temperatur
- pH-Wert
- Sauerstoffkonzentration
- Redoxspannung

Die Elektroden der fünf Messgeräte zur Erfassung der Beschaffenheitskriterien des Grundwassers wurden in den Auffangbehälter des abgepumpten Grundwassers gehalten. Die Dokumentation aller Werte erfolgte auf einem nach der DIN EN ISO 5667-3 vorgeschriebenen Probeentnahme-Protokoll [5].

Nachdem das hydraulische Kriterium erfüllt wurde, konnten pro Grundwassermessstellen drei Proben über einen separat an der Pumpe angeschlossenen Entnahme-

schlauch (vor der Durchflussmesszelle) in zwei vorgesehene Glasflaschen (Borsilicat-Glas) und in eine Polyethylen-Flasche (PE-Flasche) direkt überführt werden. Die Probengefäße wurden jeweils randvoll, blasenfrei befüllt und luftblasenfrei hintereinander mit einem Glasschliffstopfen bzw. Ringverschluss verschlossen. Nur eine der mit Probe gefüllten Glasflaschen wurde direkt nach der Entnahme mit HCl auf den pH-Bereich 1 bis 2 angesäuert. Die PE-Flasche wurde dahingegen mit HNO₃ auf den pH-Bereich 1 bis 2 angesäuert. Durch vorsichtiges Schütteln der Flasche konnte das Konservierungsmittel gleichmäßig in der Wasserprobe verteilt werden. Für den Transport wurden die Flaschen in mit Kühlakkus bestückte Kühlbehälter gestellt. Der Abstand zwischen Probenentnahme und CE-Analytik betrug weniger als 24 Stunden. Die Probenentnahme und der Transport wurde gemäß der DIN EN ISO 5667-1 und DIN EN ISO 5667-3 durchgeführt [5][6].

4.2.2 ChemStation Methodenentwicklung

Ausgehend von der bereits entwickelten Methode von Agilent zur Analyse von anorganischen und organischen Anionen zusammen mit UV adsorbierenden Metallkationen in „Plating Bath“ Lösungen wurde gezielt für die kapillarelektrophoretische Bestimmung von Eisen- und Mangan-Ionen eine neue Methode über die Agilent-Software programmiert. Für alle kapillarelektrophoretischen Versuche wurde die Kapillare mit einem inneren Durchmesser von 50 µm, mit einer effektiven Trennlänge von 72 cm und mit einer Gesamtlänge von 80,5 cm genutzt. Die vier festgelegten Hauptvials, die vor jeder Analyse, unter Verwendung der Methode, hergestellt und im Tray bereitgestellt wurden, werden in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Vial-Position und Vial-Inhalt der 4 Hauptvials der Methode.

Vial-Position	Bezeichnung	Vial-Inhalt
1	Inlet Home Vial	1,2 ml Plating Bath Puffer
2	Outlet Home Vial	1,2 ml Plating Bath Puffer
3	Flush Vial	1,2 ml Plating Bath Puffer
4	Waste Vial	300 µl CE-Wasser

Die Position 1 wurde immer durch das Inlet Home Vial besetzt und mit dem von Agilent bereitgestellten Plating Bath-Puffer gefüllt. Das Inlet-Home Vial, in welches die Kapillare und die Elektrode während des Trennvorganges eintauchten, lag am Anfang der Kapillare an. Auf der Position 2 befand sich das mit 1,2 ml Plating Bath-Puffer gefüllte Outlet-Home Vial. Es wurde während des Trennvorganges oder während der hydrodynamischen Injektion stets an das Ende der Kapillare positioniert. Das Flush Vial stand immer auf der Position 3 und wurde während des Spülvorgangs an den Eingang der

Kapillare geheftet. Das Waste Vial auf Position 4 wurde dabei ans Ende der Kapillare angelegt. Der Puffer, der sich vor dem Spülvorgang in der Kapillare befand, wurde durch den frischen Puffer aus dem Flush Vial ersetzt. Das Waste-Vial fing dabei den „alten“ Puffer auf.

Unter der Kategorie „**Edit Entire Methode**“ erfolgte die Programmierung der einzelnen Methodenschritte. Zuerst wurde die Eintauchtiefe der Kapillare unter der Kategorie „Home Values“ auf 4 mm eingestellt. Dabei beschreibt die Eintauchtiefe („Lift Offset“) von 4 mm den Abstand zwischen Kapillarspitze und Vialboden. Die Kassentemperatur wurde auf 20 °C eingestellt und als Inlet Home bzw. als Outlet Home wurden die Vials auf den Positionen 1 bzw. 2 (Tabelle 1) zugeordnet. Der nächste Schritt in der Programmierung umfasste die Konditionierung bzw. den Vorbereitungsschritt eines jeden Trennvorgangs. Bevor Probe injiziert wurde, musste die Kapillare gespült werden. Für die Spülung wurde die **Prekonditionierung** ausgewählt. Der Spülvorgang „Flush“ wurde 4 Minuten lang durchgeführt. Am Eingang der Kapillare befand sich dabei das mit Puffer gefüllte Flush Vial (Position 3) und am Ausgang der Kapillare das Waste Vial (Position 4). Als nächstes wurde die **Injection** programmiert. Durch das Hinzufügen des ersten Hauptinjektionsschrittes (Abbildung 5) wurde festgelegt, dass 8 Sekunden lang ein Druck („PRESSURE“) von 50 mbar auf das Inject Vial (Probenvial) erzeugt wurde. Das Probenvial befand sich dabei am Eingang der Kapillare (Inject Vial) und das Outlet Home Vial am Ausgang der Kapillare, welches in diesem Fall als Auffanggefäß des Kapillarpuffers diente. Der zweite Injektionsschritt, der in der zweiten Zeile der Abbildung 5 beschrieben wird, dauerte 4 Sekunden an. Dabei wurde das Inlet Home Vial (Position 1) und Out Home Vial (Position 2) jeweils an den Eingang bzw. an den Ausgang der Kapillare geheftet. Dieser kürzere Injektionsschritt diente dazu, die injizierte Probe mit einer Länge von 0,58 cm (Gleichung (10)) und einem berechneten Volumen von 7,62 nl (Gleichung (9)) weiter in die Kapillare und somit weiter vom Eingang der Kapillare weg zu befördern. Die 2. Injektion minimierte außerdem den Probenverlust beim Anlegen einer Spannung.

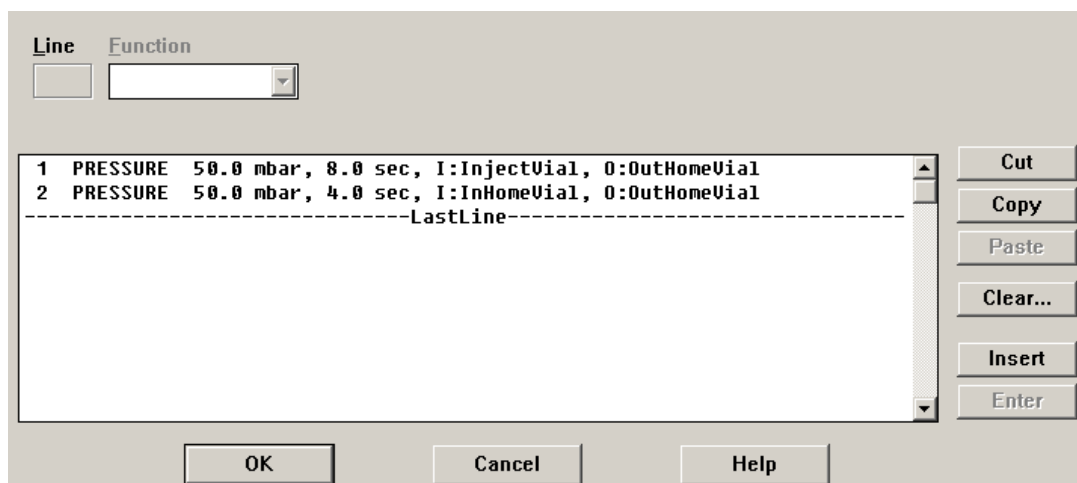


Abbildung 5: Programmierung der Injektionsschritte der Agilent-Methode

Unter der nächsten Kategorie „**Electric**“ wurde zum einen festgelegt, dass am Inlet Home Vial, also am Eingang der Kapillare eine NEGATIVE Spannung angelegt werden soll. Demnach befand sich unmittelbar am Eingang der Kapillare die Kathode und am Detektor bzw. am Ausgang der Kapillare die Anode. Zum anderen wurde eine Spannung von -25 kV eingestellt. Ebenso wurde ein Stromlimit von 2 μ A festgelegt. Unter „**Time Table**“ wurde festgelegt, dass die Spannungs-, Strom- und Temperaturangaben angezeigt und über die gesamte Analysenzeit hinweg gespeichert werden sollten. Der Trennvorgang der kapillarelektrophoretischen Bestimmung wurde über die Kategorie „Stop Time“ nach 15 Minuten abgebrochen. Als nächstes wurde unter „**DAD Signals**“ der zu detektierende Wellenlängenbereich definiert.

In der Abbildung 6 wird gezeigt, wie die **Integrationsparameter** eingestellt wurden, um die Peaks in den Untersuchungen identifizieren zu können. Ab einer Zeit von 2,5 Minuten wurde die Integration von Peaks im Elektropherogramm gestartet. Ein Peak konnte nur dann integriert werden, wenn eine minimale Breite von 0,05 Minuten bei halber Peakhöhe überschritten wurde. Area Reject legte dabei die Fläche von 1 FE fest, die ein Peak mindestens haben musste. Lag die Fläche unter dieser Schwelle gelangte der Peak nicht in den Abschlussbericht bzw. **Report**. Height Reject legte im Gegensatz zu Area Reject die Mindesthöhe von 10 mAU fest die ein Peak haben musste, um integriert zu werden.

Time	Integration Events	Value
Initial	Slope Sensitivity	1
Initial	Peak Width	0.05
Initial	Area Reject	1
Initial	Height Reject	10
Initial	Shoulders	OFF
0.000	Integration	OFF
2.500	Integration	ON

Abbildung 6: Integrationsparameter der Kationen-Methode

4.2.3 Herstellung und kapillarelektrophoretische Erfassung der Standards

Bevor die Methode angewendet und optimiert werden konnte, wurden Standardproben für die kapillarelektrophoretische Erfassung der Fe(II)-, Fe(III)-, Mn(II)- und Mn(IV)-Ionen hergestellt. Für die Detektion der Fe(II)-Ionen wurde Eisensulfat, für Fe(III)-Ionen Eisenchlorid, für Mn(II)-Ionen Mangansulfat und für Mn(IV)-Manganoxid eingewogen (Anhang S. 73 Tabelle 14) und in destilliertem Wasser gelöst. Damit sich Mangandioxid vollständig in Wasser löst, wurde dem bereits bis zur Hälfte mit Wasser gefülltem 100 ml Kolben zusätzlich 4 ml konzentrierte Salzsäure hinzu pipettiert. Die Ausgangskonzentration aller hergestellten Standards betrug 100 mg/l. Von jedem Standard wurden Verdünnungen bei einer Konzentration von 50 mg/l, 40 mg/l, 30 mg/l, 20 mg/l, 15 mg/l, 10 mg/l, 5 mg/l, 4 mg/l, 3 mg/l und 2 mg/l hergestellt (Anhang S. 73 Tabelle 15). In 10 ml Kolben wurden von jeder Verdünnung der einzelnen Standards Gemische hergestellt und durch Schwenken homogenisiert. Mit einer Einwegspritze wurde das Gemisch der jeweiligen Konzentration aufgezogen und über einen aufgesetzten Mikroporenfilter in die Glasvials filtriert.

Zu Beginn der Analysen wurde ein manuell eingestellter Spülvorgang von 20 Minuten durchlaufen. Die Analysen aller Kalibrierlösungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 20 °C und einer konstanten Spannung von -25 kV, insgesamt fünfmal durchgeführt. Die Lagerung der Standards erfolgte bei einer Temperatur von 4 °C im Kühlfach.

4.2.4 Erfassung der Kalibrierkurve

Nachdem alle Standard-Gemische bei den in der Tabelle 15 erfassten Konzentrationen aufgenommen wurden, war es notwendig, eine Kalibrierkurve für jede einzelne Komponente zu entwickeln und zu analysieren. Zuerst wurde die Konzentration 50 mg/l mittels des Softwaretools „Data Analysis“ aufgerufen. Es wurde eine lineare 10-

Punktkalibrierung durch den Koordinatenursprung mit Beachtung der Fläche der Peaks genutzt. Zusätzlich wurde zum Vergleich eine Kalibrierung unter Verwendung der Peak-Höhe durchgeführt. Für jede Komponente wurde eine Kalibrierungskurve erstellt. Jeder Punkt in der Kurve entspricht einer aufgenommenen Probenkonzentration/-menge [mg/l] und der dazugehörigen ermittelten Response der Peakfläche [FE] bzw. der Peakhöhe für eine Komponente. Bei der Kalibrierung handelte es sich um eine Mehrfach-Kalibrierung, da alle Konzentrationsgemische zuvor (Kapitel 4.2.3) fünfmal hintereinander kapillarelektrophoretisch erfasst wurden.

4.2.5 Validierung

Wie bereits beschrieben, wurden von jeder hergestellten Standard-Gemisch-Konzentration (2mg/l bis 50 mg/l) fünf Vials hergestellt und nacheinander in den Tray gestellt. Für die kapillarelektrophoretische Erfassung aller Standard-Vials wurde eine Methodensequenz geschrieben. Nach jedem zehnten Vial wurde ein Spülvorgang von 15 Minuten eingeleitet. Von den erhaltenen Flächen bzw. Höhen der einzelnen Peaks wurde der Mittelwert gebildet und in das von der Firma Petrolab entwickelte Validierungsprogramm gemäß der DIN 32645 eingetragen. Die Abbildung 7 stellt die Oberfläche des Validierungsprogrammes dar. Irrtumswahrscheinlichkeit alpha, Irrtumswahrscheinlichkeit beta und Ergebnisunsicherheit wurden von der Firma Petrolab vorgegeben (Anhang S. 86 Tabelle 25). Statt der Extinktion wurden die erhaltenen Flächen bzw. Höhen der Peaks in die Tabelle eingetragen. Aus den eingetragenen Werten wurden die Nachweis-, Erfassungs-, und Bestimmungsgrenze der Komponente im CE-Agilent System berechnet.

Dateneingabe	
Standort	BA Riesa
Methode	CE-Agilent System 1600: Mn2+
Messplatz	Labor für Umweltanalytik II
Datum der Messung	
Bearbeiter	A. Bauer
Konzentration [mg/l]	Extinktion
2	
3	
4	
5	
10	
15	
20	
30	
40	
50	

Abbildung 7: Oberfläche des Validierungsprogrammes der Firma Petrolab.

4.2.6 Erfassung des EOF

Für die Erfassung des elektroosmotischen Flusses wurde eine 10 mg/l Glucoselösung verwendet. Bevor die Probe in ein Vial gefüllt wurde, musste sie über eine Spritze aufgezogen, anschließend über einem Mikroporenfilter filtriert und in einem Becherglas aufgefangen werden. Danach wurden 1,2 ml der filtrierten Lösung entnommen und in ein Vial gefüllt. Die Detektion erfolgte erst, nachdem die Hauptvials im Tray durch neue frische mit Puffer gefüllten Vials ersetzt wurden. Das Glucosevial erhielt, wie in der Tabelle 2 veranschaulicht, die Position 5 im Tray.

Tabelle 2: Befüllung und Positionierung der Vials zur EOF-Bestimmung

Vial-Position	Vial-Inhalt
1	1,2 ml Kation-Puffer (Inlet Home Vial)
2	1,2 ml Kation-Puffer (Outlet Home Vial)
3	1,2 ml Kation-Puffer (Flush Vial)
4	300 µl CE-Wasser (Waste Vial)
5	1,2 ml Glucose (10 mg/l)

Zur Ermittlung des elektroosmotischen Flusses wurde eine konstante Temperatur von 20 °C und eine konstante Spannung von -25 kV eingestellt. Die einzige Änderung die in der Methode vorgenommen wurde, war die Verlängerung der Analysenzeit von 15 Minuten auf 30 Minuten.

4.2.7 Kapillarelektrophoretische Erfassung der Grundwassermessstellenproben

Die aus den drei Grundwassermessstellen gewonnenen Proben wurden 24 Stunden nach der Entnahme über Einwegspritzen aufgezogen und direkt über einen aufgesetzten Mikroporenfilter (0,45 µm) in die Proben-Vials befördert. Für jede Grundwasserstelle wurden drei Vials bereitgestellt und befüllt. In zwei Vials der dazugehörigen Grundwassermessstelle befanden sich die konservierten Proben (HCl+ HNO₃) und in dem dritten Vial die unbehandelte Probe. Die Vials wurden nacheinander in den Tray gestellt und mit Hilfe einer erstellten Methoden-Sequenz kapillarelektrophoretisch unter Standardbedingungen erfasst. Jedes Vial wurde dreimal injiziert. Aus den erworbenen Reports konnten die ermittelten Konzentrationen der einzelnen Analyten abgelesen und dokumentiert werden.

4.2.8. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Eisen und Mangan

Nach einer Initialisierung des Gerätes von 75 Minuten erfolgte die arbeitstägliche Kalibration. Es wurden die vier Konzentrationen 0,2 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l und 3 mg/l aus den Einzelelementstandards der Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn hergestellt. Für

jedes zu untersuchende Element (Eisen und Mangan) wurde eine Kalibrationsgerade mit den vier Konzentrationen und einer Bildwertlösung aufgenommen. Nach abgeschlossener Überprüfung der Linearität ($r > 0,995$) wurde die Messung des Multielementstandards von Merck zur Gerätekontrolle durchgeführt. Der Multielementstandard wurde dazu unmittelbar vor dem Gerät platziert und über den Transportschlauch mit einer Pumpleistung von 2 ml/min eingesaugt. Nach erfolgreich abgeschlossener Gerätekontrolle konnte mit der Messung der Umweltproben begonnen werden. Für die Bestimmung von Eisen und Mangan wurden jeweils zwei Wellenlängen eingestellt, bei denen die Detektion erfolgen sollte. Für Eisen wurden die Wellenlängen 238,204 nm und 259,939 nm und für Mangan die Wellenlängen 257,61 nm und 293,305 nm eingestellt. Vor den Probenmessungen wurden die in den Glasflaschen aufbewahrten unbehandelten Proben jeder Grundwassermessstelle in 50 ml Kolben 1:20 verdünnt. Die Messung erfolgte anschließend ebenso wie die Messung des Multielementstandards. Über die Software konnten die Konzentrationen direkt ausgedruckt und zur Auswertung weiter genutzt werden.

4.2.9 Photometrische Erfassung von Fe^{2+}

Für die Bestimmung von Eisen(II)-Ionen wurden 50 ml der in den sechs Glasflaschen entnommenen Proben und 5 ml Hydroxylammoniumchlorid-Lösung in einen Messkolben, Nennvolumen 100 ml, pipettiert. Die Lösungen wurden gründlich gemischt, mit 2 ml Phenanthrolin-Lösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Nach etwa 15 Minuten wurde das spektrale Absorptionsmaß bei 510 nm bestimmt.

Parallel wurden entsprechend der zu erwartenden Eisenkonzentrationen in den Wasserproben aus der Eisen-Stammlösung 100 mg/l (Ammoniumeisensulfat) eine 5 mg/l Eisen-Standardlösung hergestellt. Die Eisen-Standardlösung (5mg/l) wurde dabei aus 5 ml der hergestellten Eisen-Stammlösung (100 mg/l) $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in einem Messkolben, Nennvolumen 100 ml, gewonnen. In einem weiteren 100-ml-Messkolben wurde etwa 50 ml Reinstwasser ohne Eisenzusatz gegeben (Blindlösung). Je 50 ml dieser Eisen-Standardlösung und der Blindlösung wurden nach der zuvor beschriebenen Probenbehandlung weiterbehandelt.

Nachdem das Photometer auf 510 nm eingestellt wurde, konnte mit der Messung der Blindlösung begonnen werden. Die Blindlösung wurde dazu in eine Küvette gefüllt, die Küvettenfenster mit einem Tuch gesäubert, in den Küvettenhalter des Gerätes eingesetzt und auf 100 % Transmission abgeglichen. Nacheinander wurden die Extinktionen

von Standardlösung und Probe in der gleichen Küvette gemessen. Die Küvette wurde vorher mit der jeweiligen Messlösung gespült. Es wurde mit der Standardlösung begonnen und somit das Verfahren auf Richtigkeit geprüft. Bei einer Multiplikation der ermittelten Extinktionen mit dem Faktor 10,14 (errechnet aus der jährlichen Kalibrierung vom 23.06.2014 [Anhang S. 80 Tabelle 21]) ergaben sich die Fe^{2+} -Konzentrationen.

5 Ergebnisse

Die an Hand des Methodenteils 4.2 durchgeführten Versuchsreihen werden in diesem Kapitel z. B. durch Elektropherogramme, Kalibrierkurven und Reports dokumentiert.

5.1 Elektropherogramme der Standards

Die Elektropherogramme der hergestellten Standards bei einer Konzentration von 100 mg/l werden im Anhang auf den Seiten 74 bis 75 dargestellt (Abbildung 27, 28, 29). Auf der x-Achse wird in allen Elektropherogrammen die Migrationszeit aufgetragen und auf der y-Achse die milli absorption units (mAU). Für die einzelnen Kationen bzw. Metallionen ergeben sich folgende Migrationszeiten, elektrophoretische Geschwindigkeiten und elektrophoretische Mobilitäten (Tabelle 3):

Tabelle 3: Migrationszeiten, Geschwindigkeiten und Mobilitäten der detektierten Einzelstandards.

Ion	Migrationszeit t_m [min]	v [cm/min]	μ [cm ² /s*V]
Fe²⁺	7,47	0,158	$5,09 \cdot 10^{-4}$
Fe³⁺	9,97	0,119	$3,84 \cdot 10^{-4}$
Mn²⁺	7,52	0,159	$5,13 \cdot 10^{-4}$
Mn⁴⁺	/	/	/

Eine Besonderheit zeigt sich bei dem Elektropherogramm des Standards Mangandioxid, bei einer Konzentration von 100 mg/l.

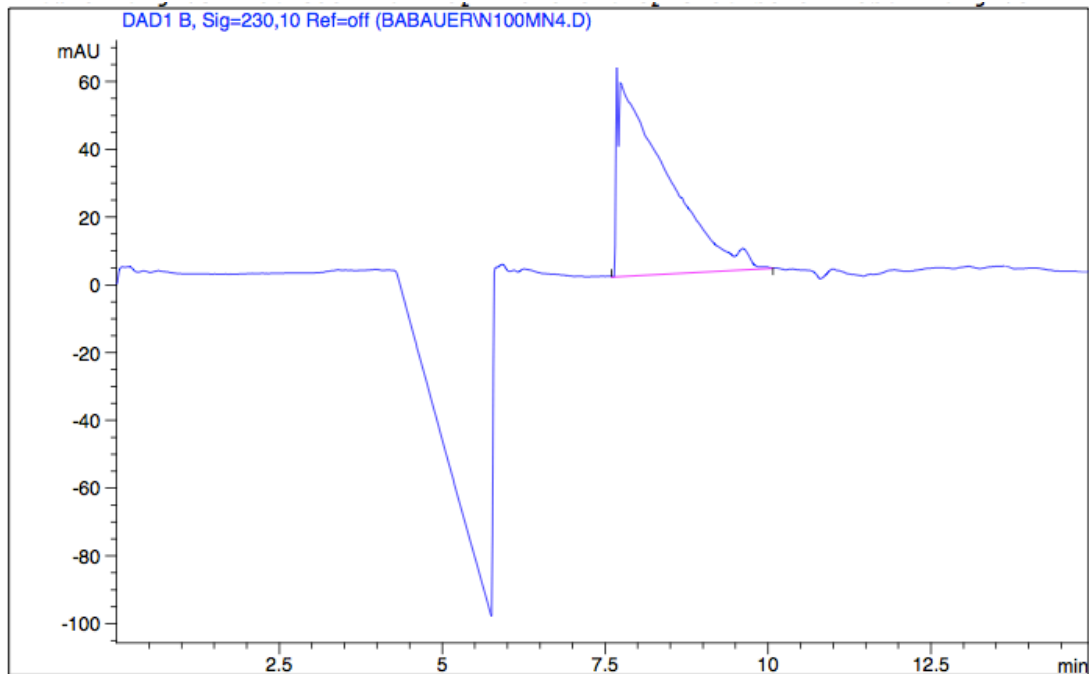


Abbildung 8: Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards 100 mg/l.

Der Abbildung 8 kann entnommen werden, dass ein positiver und ein negativer Peak detektiert werden konnte. Der positive Peak kann bei einer Migrationszeit von 6,78 Minuten abgelesen werden. An der Struktur bzw. an dem Aufbau des Peaks erkennt man, dass ein starkes Peakleading vorliegt und das Maximum des Peaks von der Gesamtfläche abgetrennt ist. Im Vergleich dazu, zeigt das Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards bei einer Konzentration von 10 mg/l zwei positive Peaks nach einer Analysenzeit von 15 Minuten. Der erste flächenbetrachtete kleinere Peak erscheint bei der Migrationszeit der Mangan(II)-Ionen (7,47 min) und der zweite unmittelbar danach bei der Migrationszeit der Fe(II)-Ionen (7,56 min).

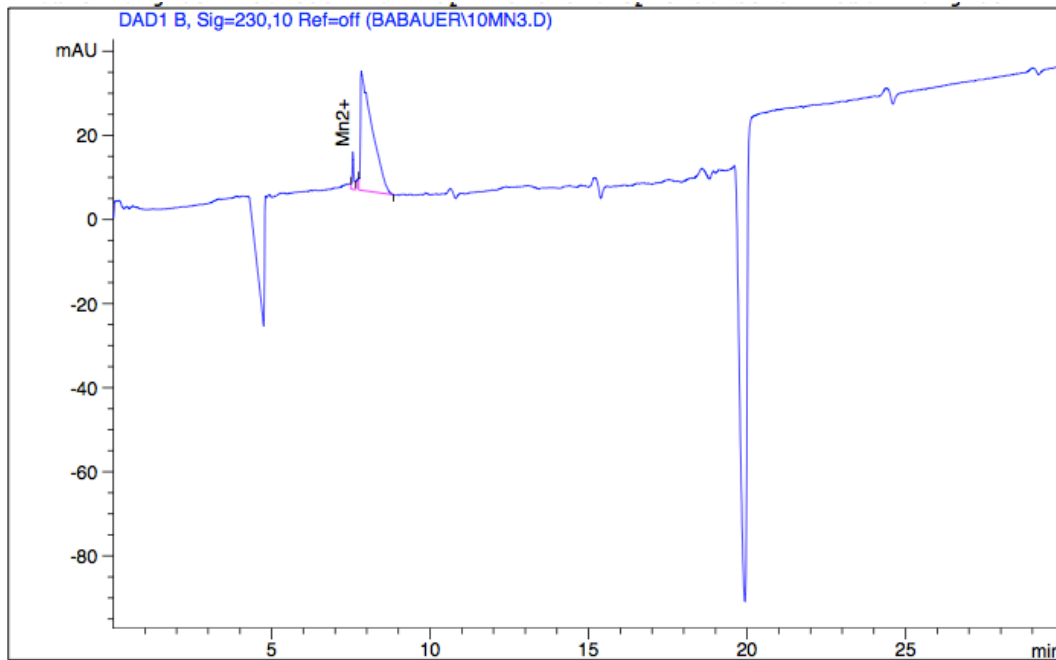


Abbildung 9: Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards bei einer Konzentration von 10 mg/l.

Der erste stark ausgeprägte negative Peak bei einer Migrationszeit von 5,7 Minuten repräsentiert im Elektropherogramm der Abbildung 9 das Cl^- -Ion und der flächenintensive negative Peak bei einer Migrationszeit von 19,99 Minuten den elektroosmotischen Fluss. Aus dem Elektropherogramm (Abbildung 8) geht hervor, dass dem Mn(IV) -Ion keine eindeutige Migrationszeit zugeordnet werden kann.

Das erhaltene Elektropherogramm des Gemisches aus allen vier Standards (100 mg/l) wird in Abbildung 10 dargestellt. Durch die ChemStation Software und den angepassten Integrationsparametern (Abbildung) können nur zwei Peaks direkt identifiziert werden. Außerdem ist zu erkennen, dass statt der theoretisch zu erwartenden 4 Peaks nur 3 positive Peaks entstehen. Bei den direkt identifizierten Peaks handelt es sich bei einer Migrationszeit von 7,65 Minuten um Mn^{2+} und bei 9,92 Minuten um Fe^{3+} .

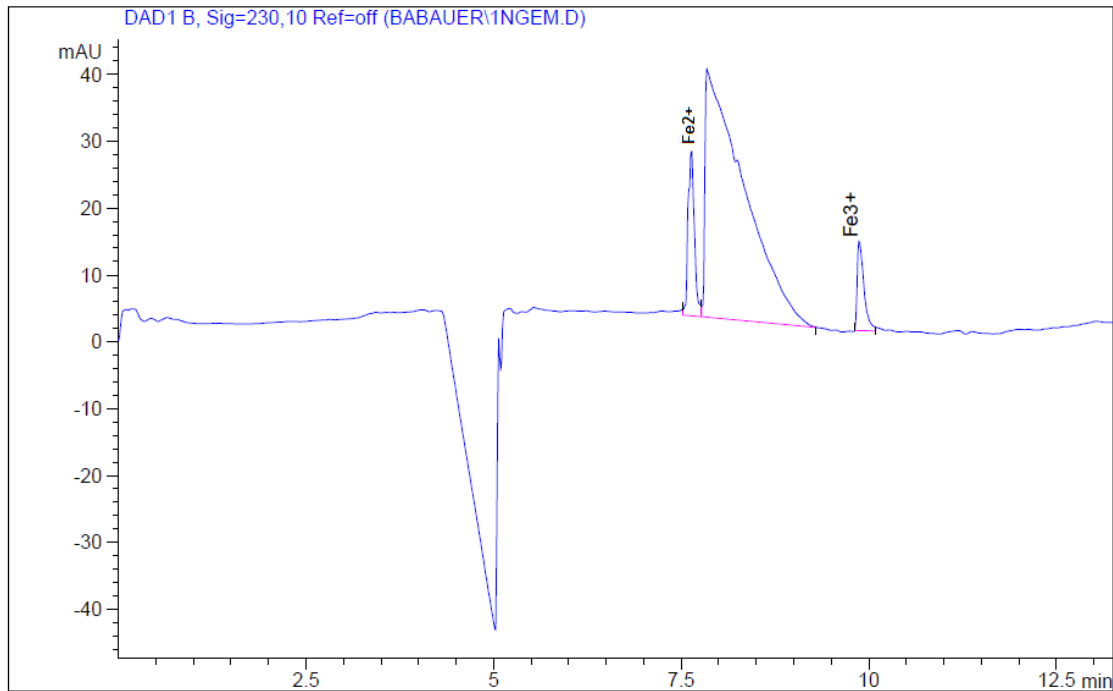


Abbildung 10: Elektropherogramm des Gemisches aus Mangan(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(III)chlorid (100 mg/l) und Mangan(IV)dioxid (100 mg/l).

Im Vergleich dazu stellt ein Gemisch aus den 100 mg/l konzentrierten Standards Eisen(II)sulfat, Eisen(III)chlorid und Mangan(II)sulfat folgendes Elektropherogramm dar (Abbildung 11):

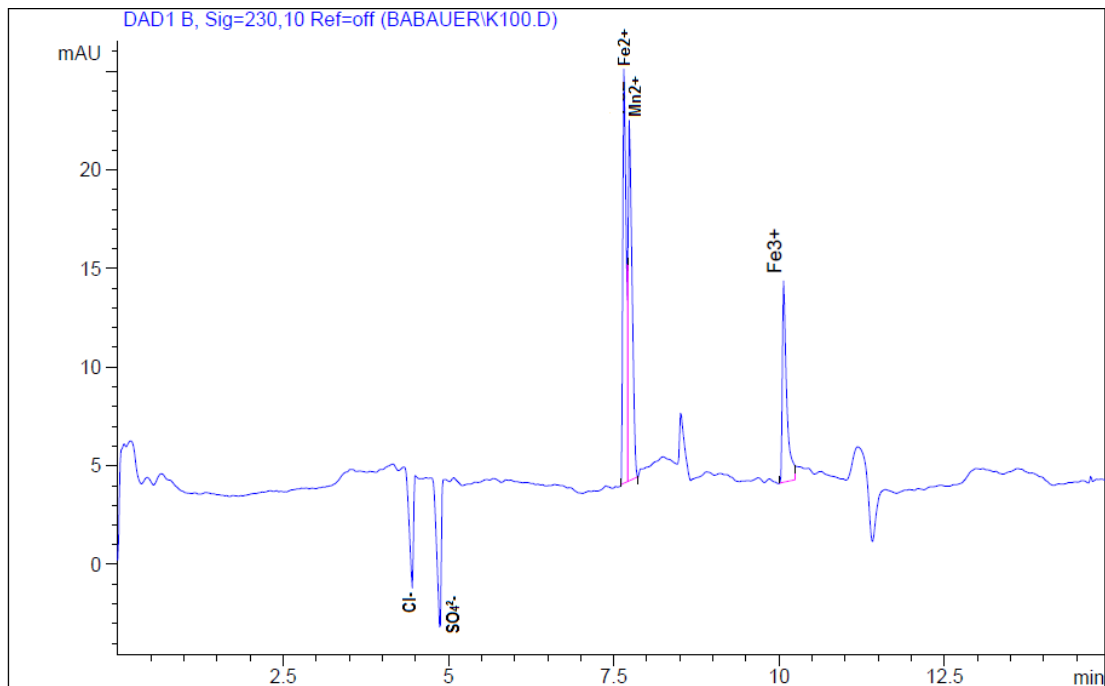


Abbildung 11: Elektropherogramm des Gemisches aus Eisen(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(III)chlorid (100 mg/l) und Mangan(II)sulfat (100 mg/l).

Im Elektropherogramm (Abbildung 11) werden wie erwartet 3 Peaks integriert und durch die gewonnenen Migrationszeiten aus den Einzelstandards mit den jeweiligen Kationen bezeichnet. Bei der kapillarelektrophoretischen Bestimmung der Konzentrationen von 100 mg/l bis 2 mg/l des Gemisches Eisen(II)sulfat, Eisen(III)chlorid und Mangan(II)sulfat, ergibt sich stets folgende Reihenfolge der zu erfassenden Kationen in den Elektropherogrammen mit dazugehörigen berechneten elektrophoretischen Mobilitäten und Geschwindigkeiten (Tabelle 4):

Tabelle 4: Reihenfolge der zu erwartenden Kationen in den Elektropherogrammen der Gemische 100 mg/l bis 2 mg/l.

Kationen-Reihenfolge	Migrationszeiten t_m [min]	v [cm/min]	μ [cm ² /s*V]
1. Fe ²⁺	7,71	0,152	$4,91 \cdot 10^{-4}$
2. Mn ²⁺	7,80	0,153	$4,97 \cdot 10^{-4}$
3. Fe ³⁺	10,161	0,117	$3,77 \cdot 10^{-4}$

Die weiteren Ergebnisse sind ohne die Nutzung des vierten Standards MnO₂ entstanden und basieren nur auf der Nutzung des Standard-Gemisches Eisen(II)sulfat (100 mg/l), Eisen(III)chlorid (100 mg/l) und Mangan(II)sulfat (100 mg/l).

5.2 Kalibrierkurve

Ausgehend von den fünf injizierten Kalibriergemischen jeder Konzentration (Tabelle 15) und der daraus resultierenden mittleren Peak-Fläche, wird von der ChemStation Software folgende Kalibrierkurve berechnet und als Report zusammenfassend (Anhang Abbildung 31 S. 76) dokumentiert. Die Kalibrierkurve unter der Verwendung der Peak-Höhe ergab sich als nicht geeignet, da im Vergleich zur Kalibrierung unter Verwendung der Peak-Fläche schlechtere Korrelationskoeffizienten ermittelt werden konnten (Anhang S. 77 Tabelle 16, Abbildung 32). Bei allen Kalibrierkurven unter Einbeziehung der Peak-Fläche kann man erkennen, dass auf der x-Achse die erfasste Konzentration in Abhängigkeit der auf der y-Achse erfassten Peakfläche aufgetragen wird. Die Konzentration 100 mg/l ist bei allen Kalibriergeraden vernachlässigt wurden.

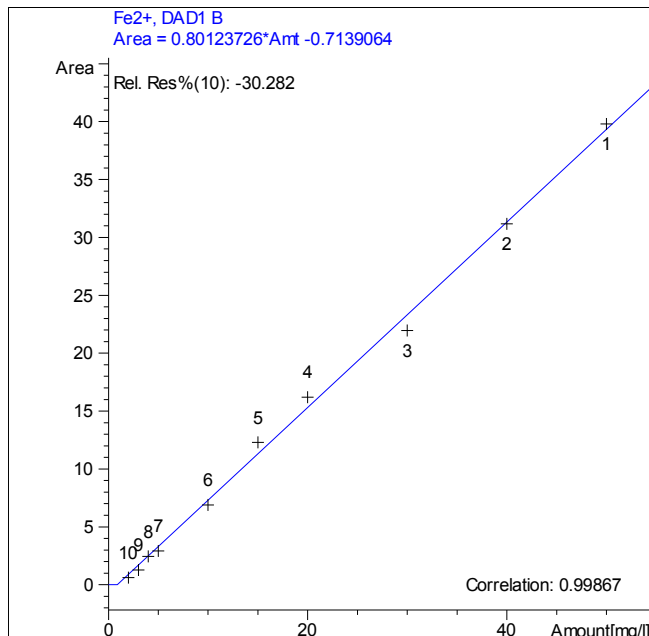


Abbildung 12: Kalibrierkurve Fe²⁺. Konzentration: 2mg/l bis 50 mg/l

Die 10-Punkt Kalibriergerade von Fe²⁺ (Abbildung 12) besitzt einen Korrelationskoeffizienten von 0,99876. Ab einer Konzentration von 15 mg/l kann eine geringe Abweichung von der Kalibrierkurve festgestellt werden. Im Elektropherogramm äußern sich diese Abweichungen durch starkes Rauschen der Basislinie.

Bei der Kalibrierkurve von Mn²⁺ ist dasselbe zu beobachten (Abbildung 13). Bereits ab einer Konzentration von 20 mg/l beeinflusst das Rauschen der Basislinie die exakte Erfassung des Peaks. Dennoch besitzt die Kurve einen Korrelationskoeffizienten von 0,99867. Die Trennung der Peaks Mn²⁺ und Fe²⁺ erfolgte ab einer Konzentration von 5 mg/l manuell. Nur durch die ChemStation Software ist es möglich, beide Peaks im Elektropherogramm über die Fläche und gleichzeitig über die Höhe zu trennen. Die Kalibrierung ermöglicht eine Festlegung der Migrationszeitbereiche für beide Peaks und somit eine aussagekräftige Trennung, ohne dabei von einem Verlust der Flächen der einzelnen Peaks ausgehen zu müssen.

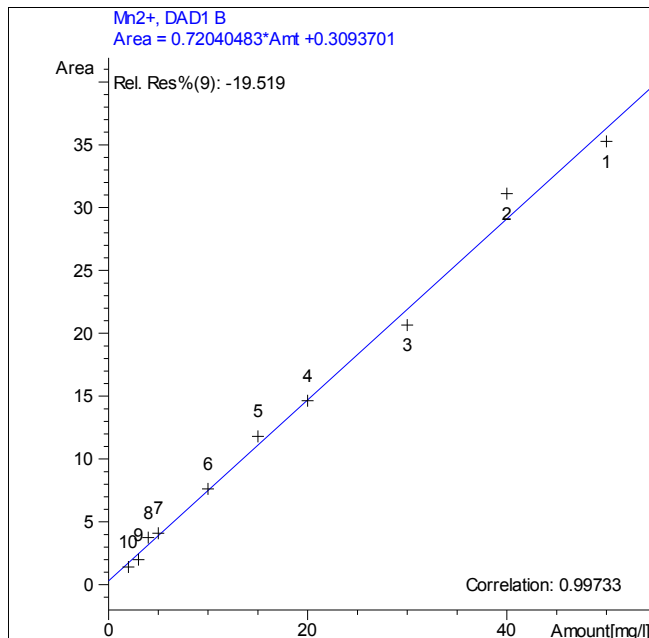


Abbildung 13: Kalibrierkurve Mn²⁺. Konzentration: 2 mg/l bis 100 mg/l.

Ab einer Konzentration von 3 mg/l kann keine Integration des Fe³⁺-Peaks mehr erfolgen. Das Rauschen der Basislinie überdeckt das Signal. Die Kalibrierung konnte demnach nur bis zu einer Konzentration von 3 mg/l durchgeführt werden (Abbildung 14). Es ergibt sich somit eine 9-Punkt Kalibriergerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,99654.

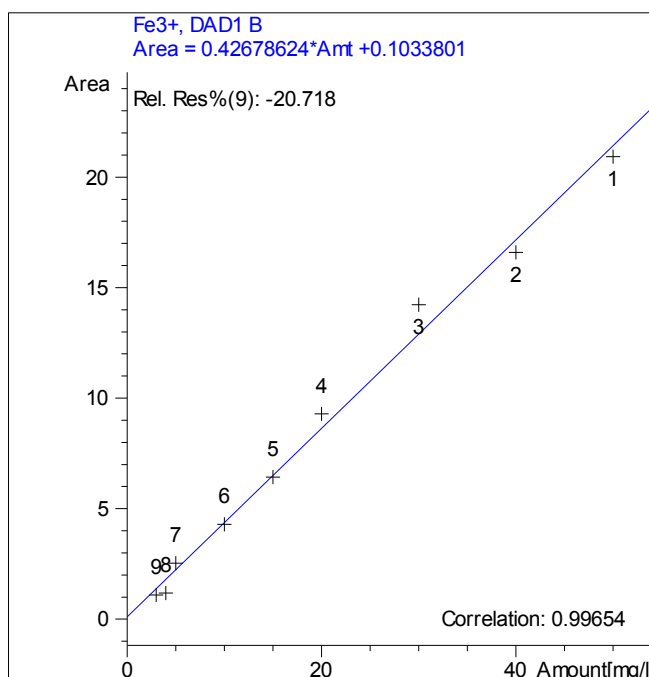


Abbildung 14: Kalibrierkurve Fe³⁺. Konzentration: 3 mg/l bis 100 mg/l.

Aus den Kalibrierkurven von Fe^{2+} (Abbildung 12), Mn^{2+} (Abbildung 13) und Fe^{3+} (Abbildung 14) kann man die in der Tabelle 5 erfassten Korrelationskoeffizienten und Geradengleichungen entnehmen. Der Faktor x der Geradengleichung beschreibt dabei die eingesetzte Menge bzw. Konzentration des Standards in mg/l.

Tabelle 5: Korrelationskoeffizient und Geradengleichung der Kalibrierkurve der Eisen- und Mangan-Metallionen.

Ion	Korrelationskoeffizient	Geradengleichung
Fe^{2+}	0,99733	$y = 0,814968 \cdot x - 0,713906$
Fe^{3+}	0,99654	$y = 0,418553 \cdot x + 0,275072$
Mn^{2+}	0,99867	$y = 0,20405 \cdot x + 0,309370$

5.3 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze

Es ergaben sich folgende Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenzen für die Komponenten Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} (Tabelle 6):

Tabelle 6: Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze der Metallionen Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mn^{2+} .

Analyt	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
Fe^{2+}	1,72 mg/l	3,43 mg/l	4,77 mg/l
Fe^{3+}	3,17 mg/l	6,34 mg/l	8,34 mg/l
Mn^{2+}	2,60 mg/l	5,21 mg/l	6,99 mg/l

Die niedrigste Nachweisgrenze und somit die kleinste Konzentration, die mit der Methode zuverlässig nachgewiesen werden kann, liegt bei 1,72 mg/l. Diese Konzentration kann aber nur bei der Komponente Eisen(II) erfasst werden. Wie man der Tabelle 6 entnehmen kann, besitzt der Analyt Eisen(II) neben der niedrigsten Nachweisgrenze auch die niedrigste Bestimmungs- und Erfassungsgrenze. Die Bestimmungsgrenze von Fe^{2+} ist 2,7-mal größer als die Nachweisgrenze und die Erfassungsgrenze ist 1,7-mal größer als die Nachweisgrenze. Die größte Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze besitzt der Analyt Eisen(III). Das beste Verhältnis zeigt sich bei der Nachweisgrenze und der Erfassungsgrenze der Komponente Eisen(III). Die Erfassungsgrenze ist genau zweimal größer als die Nachweisgrenze. Dahingegen zeigt sich beim Verhältnis der Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze die größte Abweichung. Die Bestimmungsgrenze von Fe^{3+} ist nur 2,6-mal größer. Die Grenzen der Komponente Mn(II) liegen zwischen den beiden anderen Komponenten. Beim Ver-

gleich der Grenzen zeigt sich, dass die Bestimmungsgrenze von Mn^{2+} in etwa der Erfassungsgrenze und somit der kleinsten Konzentration des Analyten Fe^{3+} entspricht.

5.4 Erfassung des elektroosmotischen Flusses

Bei einer Kassettemperatur von 20 °C und einer konstanten Spannung von -25 kV, kann nach einer Analysenzeit von 30 Minuten ein negativer Peak (Abbildung 15) bei einer Wellenlänge von 230 nm im Elektropherogramm identifiziert werden. Der Peak im Elektropherogramm (Abbildung 15) erscheint nach genau 19,99 Minuten.

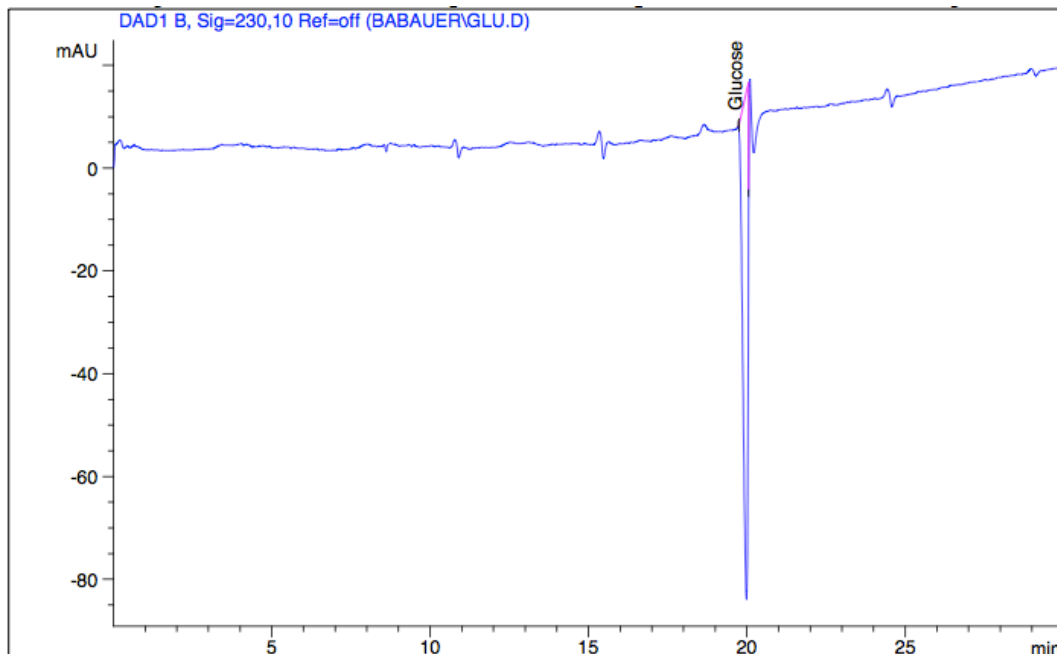


Abbildung 15: Elektropherogramm eines Neutraltelchens (10 mg/l Glucose) zur Bestimmung des EOF in der verwendeten Kapillare (L= 80,5 cm, l= 72 cm, ID=50 µm).

Für die Analyse des neutralen Teilchens Glucose ergibt sich, unter der Verwendung der Gleichung (2), eine praktisch ermittelte EOF-Geschwindigkeit von 0,06 cm/s und eine Mobilität (Gleichung (5)) von $19,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$. Dabei wurde für die effektive Trennlänge 71,42 cm eingesetzt. Die Länge berechnet sich aus der Differenz der vorgegebenen effektiven Trennlänge 72 cm und der Probenzonenlänge von 0,58 cm. Die Probenzonenlänge kann aus der Gleichung (10) ermittelt werden, indem davon ausgegangen werden muss, dass eine Injektion bei 8 Sekunden und eine Injektion von 4 Sekunden stattfindet. Demnach ist die Probenzonenlänge 0,58 cm die Summe aus der Probenzonenlänge bei 8 Sekunden Injektion (0,38 cm) und der Probenzonenlänge bei 4 Sekunden Injektion (0,20 cm).

Der elektroosmotische Fluss kann bei allen Elektropherogrammen erfasst werden. Dabei ist zu beachten, dass stets die Analysenzeit auf 25 Minuten verlängert werden muss. Das Elektropherogramm des Standards MnSO_4 zeigt zum Beispiel, dass nach ca. 20 Minuten ein stark ausgeprägter negativer Peak im Elektropherogramm zu erkennen ist, welcher nach diesen Untersuchungen als EOF definiert werden kann.

5.5 Vor-Ort-Parameter

Die Probenentnahmen der drei Grundwassermessstellen wurden am 13. August 2014 durchgeführt. Die erste Grundwassermessstelle (GWMS1) wurde gegen 10:30 Uhr abgepumpt. Insgesamt wurden 136 Liter entnommen, bis die drei Probegefäße gefüllt werden konnten. Die zweite Grundwassermessstelleprobe wurde gegen 12:58 Uhr und die dritte GWMS wurde nach 224 Litern um 15:13 Uhr entnommen (Anhang S. 79-80 Tabelle 18-20). Nach dem Abpumpvorgang konnten folgende Vor-Ort-Beobachtungen dokumentiert bzw. abgelesen werden (Tabelle 7):

Tabelle 7: Vor-Ort-Parameter der Grundwassermessstellen nach Abpumpvorgang.

Vor-Ort-Parameter/ Beobachtungen	GWMS1	GWMS2	GWMS3
Geruch	organisch	organisch	organisch
Färbung	schwach gelblich	gelblich/ weiß	gelblich
Trübung	schwach trüb	trüb	klar
Lufttemperatur	22 °C	24 °C	25 °C
Wassertemperatur	12,5 °C	15,5 °C	14,0 °C
pH-Wert bei Wassertemperatur	6,39	6,32	6,38
elektrische Leitfähigkeit bei Wassertemperatur	755 $\mu\text{S}/\text{cm}$	662 $\mu\text{S}/\text{cm}$	481 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Redoxpotential (Absolutwert)	-6 mV	-36 mV	- 39 mV
Sauerstoffgehalt	0,5 mgO_2/l	0,7 mgO_2/l	0,3 mgO_2/l

5.6 Kapillarelektrophoretische Untersuchung der Grundwasserproben

Aus den Elektropherogrammen der unbehandelten Proben aller Grundwassermessstellen (Anhang S. 81-82 Abbildung 37-39) können stets drei Peaks integriert und den zu untersuchenden Komponenten, mit den in der Tabelle 23 (Anhang S. 86) erfassten

Migrationszeiten in dieser Reihenfolge: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , zugeordnet werden. Auffällig ist, dass bei allen Elektropherogrammen ein flächenintensiver Peak bei einer Migrationszeit von ca. 8,80 Minuten entsteht.

Aus den Elektropherogrammen und den dazugehörigen Reports (Anhang S. 87-91) können folgende Konzentrationen der Ionen Mn^{2+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} in den drei Grundwassermessstellen (unbehandelt/ behandelt) ermittelt werden (Tabelle 8). Die Konzentrationen ergeben sich aus dem Mittelwert der dreimaligen Injektion (Anhang S. 86 Tabelle 24).

Tabelle 8: Konzentrationen der Komponenten Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} in den Grundwassermessstellen (unbehandelt/ behandelt).

Grundwassermessstelle	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
GWMS1	18,41 mg/l	2,09 mg/l	12,32 mg/l
GWMS1 (+HCl)	116,70 mg/l	/	12,21 mg/l
GWMS2	20,59 mg/l	1,98 mg/l	10,92 mg/l
GWMS2 (+HCl)	60,71 mg/l	/	/
GWMS3	25,28 mg/l	3,01 mg/l	9,74 mg/l
GWMS3 (+HCl)	97,71 mg/l	/	/

In den unbehandelten Grundwassermessstellenproben besitzt die GWMS1 die größte Konzentration an Mn^{2+} und Fe^{3+} und GWMS2 die größte Konzentration an Fe^{2+} .

Die dreifach wiederholten Trennvorgänge der einzelnen Vials, gefüllt mit der unbehandelten Grundwasserprobe, ergaben die im Anhang angegebenen Konzentrationen und die dazugehörigen Standardabweichungen (Anhang S. 86 Tabelle 24). Die Berechnung der Standardabweichung erfolgt unter Verwendung des Konfidenzintervalls 95 % und der Stichprobenanzahl 3. Statistisch betrachtet zeigt sich in den Diagrammen 1 bis 3 (Abbildung 16-18), dass die größte Standardabweichung bei der Komponente Mn^{2+} und die kleinste Standardabweichung bei der Komponente Fe^{2+} in allen Grundwassermessstellen zu erfassen ist. Die Eisen(II)-Konzentration bei der Grundwassermessstelle 1 kann in einem Bereich von 16,24 mg/l bis 20,56 mg/l, die Komponente Mn^{2+} in einem Bereich von 1,64 mg/l bis 2,46 mg/l und die Komponente Fe^{3+} in einem Bereich von 11,76 mg/l bis 12,84 mg/l zu 95 % (wieder) erfasst werden. Die Erfassungsbereiche der GWMS2 und der GWMS3 können der Tabelle 26 im Anhang auf Seite 87 entnommen werden. Alle erfassten Einzelkonzentrationen liegen in den berechneten Bereichen der jeweiligen Komponente bzw. Grundwassermessstelle.

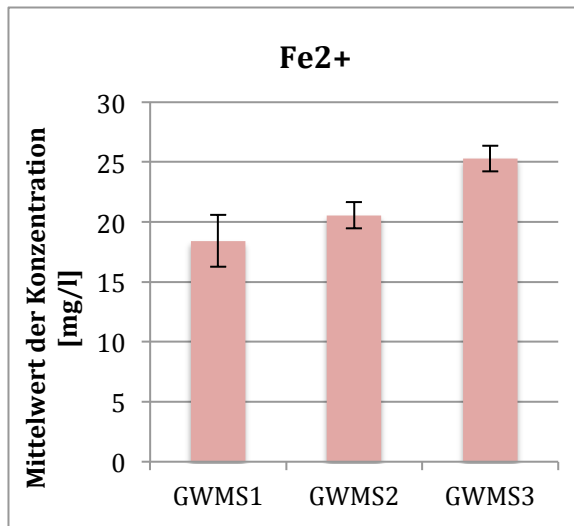


Abbildung 16: Diagramm 1 – statistische Darstellung der erhaltenen Fe²⁺-Konzentrationen bei dreimaliger Messung.

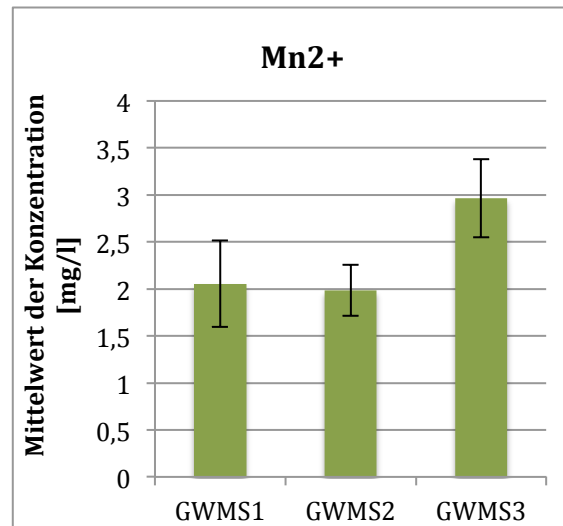


Abbildung 17: Diagramm 2 – statistische Darstellung der erhaltenen Mn²⁺-Konzentrationen bei dreimaliger Messung.

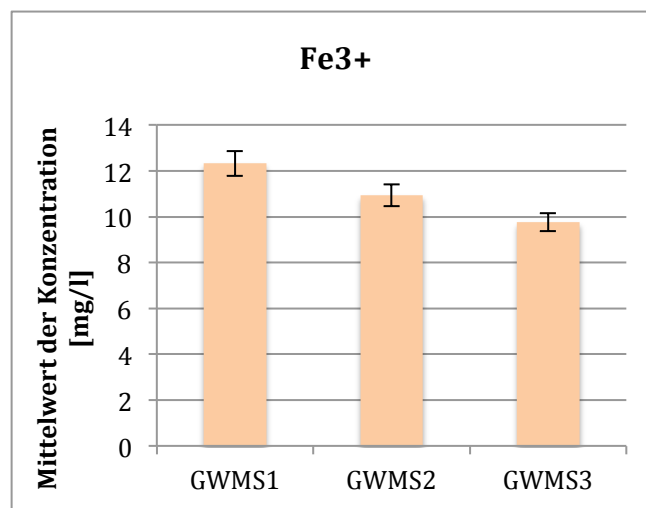


Abbildung 18: Diagramm 3 – statistische Darstellung der erhaltenen Fe³⁺-Konzentrationen bei dreimaliger Messung.

Bei der Untersuchung der Grundwasserprobe mit dem Zusatz an HNO₃ können keine Konzentrationen bzw. keine eindeutigen Peaks in den Elektropherogrammen erfasst werden (Anhang S. 84-85 Abbildung 43-45). Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den Elektropherogrammen der Grundwasserproben mit dem Zusatz HCl (Anhang S. 83-84 Abbildung 40-42), dass Mangan(II) stets durch einen großen Schulterpeak überdeckt wird. Lediglich Eisen(II) kann in allen drei Elektropherogrammen dieser Probekonservierung mit HCl erfasst und zugeordnet werden. Die Konzentrationen, die durch die ChemStation Software dabei berechnet werden, sind bei der GWMS1 (+HCl) bei-

spielsweise, sechsmal größer als die Konzentration der unbehandelten Grundwasserprobe der gleichen Grundwassermessstelle 1.

5.6. Gesamtgehalt an Mangan und Eisen (ICP-OES)

Nach abschließender Datenausgabe an der ICP-OES von Perkin konnten in den unbehandelten Grundwassermessstellproben folgende Gesamtgehalte an Mangan und Eisen bestimmt werden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Konzentrationen des Gesamtgehaltes an Eisen und Mangan in des Grundwassermessstellen.

Grundwassermessstelle	Eisen [mg/l]	Mangan [mg/l]
GWMS1	30,51	1,86
GWMS2	30,75	1,80
GWMS3	34,40	2,99

Es lässt sich feststellen, dass, wie auch schon bei den zuvor erfassten Ionenkonzentrationen mittels CE, Eisen in größeren Mengen als Mangan vorliegt. Bei Gesamt-Eisen handelt es sich bei allen drei Messstellen um Konzentration von 26,75 mg/l bis 30,51 mg/l und bei Gesamt-Mangan um Konzentrationen von 1,80 mg/l bis 2,99 mg/l.

5.7. Ergebnisse der photometrischen Bestimmung von Fe^{2+}

Die Blindlösung ergab eine Extinktion von 0,1, lag somit im Bereich der Parameter von 0,1 bis 1,0 und konnte auf 100 % Transmission abgeglichen werden. Für die Eisen-Standardlösung ergab sich eine Extinktion von 0,447. Bei einer Multiplikation dieser Extinktion mit dem Faktor 10,14 ergab sich eine Konzentration von 4,53 mg/l.

Mit Hilfe des Shimazu Photometers konnten in den unbehandelten Probeglasflaschen und in den mit HCl zugesetzten Probeglasflaschen folgende Konzentrationen an Eisen(II) ermittelt werden (Tabelle 10).

Tabelle 10: Fe^{2+} -Konzentrationen ermittelt mit Hilfe des Photometers von Shimadzu.

Grundwassermessstelle	Verdünnung	Extinktion	Konzentration
GWMS1	1:10	0,204	20,66 mg/l
GWMS1 (+HCl)	1:10	0,211	21,40 mg/l
GWMS2	1:10	0,183	18,56 mg/l
GWMS2 (+HCl)	1:10	0,191	19,41 mg/l
GWMS3	1:5	0,182	18,41 mg/l
GWMS3 (+HCl)	1:5	0,183	18,55 mg/l

Zu Beginn der Probenvorbereitung für die photometrische Messung beobachtet man bei dem Zusatz der Phenantrolin-Lösung einen starken Farbumschlag von gelblich/weiß zu tiefrot bzw. orange. Dieser Farbumschlag deutete darauf hin, dass Konzentrationen über 10 mg/l Fe^{2+} in den Grundwasserproben zu erwarten sind und Verdünnungen der Proben hergestellt werden müssen (Tabelle 10). Der Verdacht bestätigte sich bei der Photometrischen Bestimmung. In allen Proben sind Konzentrationen weit über 10 mg/l zu erfassen. Zu erkennen ist dabei, dass die Konzentration an Fe(II) in den unbehandelt Proben geringer ist als die Fe(II)-Konzentration in den mit HCl behandelten Proben.

6 Diskussion

Die unter Kapitel 5 erfassten Ergebnisse der CE Agilent-Methode zur Bestimmung von Eisen und Mangan bilden die Grundlage für die im folgenden Kapitel formulierten Aussagen.

6.1 Migrationsreihenfolge der Metallionen im Elektropherogramm

Die Elektropherogramme des Gemisches aus den Standards FeSO_4 , FeCl_3 und MnSO_4 zeigen bei allen hergestellten Konzentrationen die gleiche Reihenfolge der zu erfassenden Metallionenpeaks. Ein Ausschnitt des Elektropherogrammes des Gemisches bei einer Konzentration von 50 mg/l veranschaulicht die unter der Abbildung 19 beschriebene Reihenfolge.

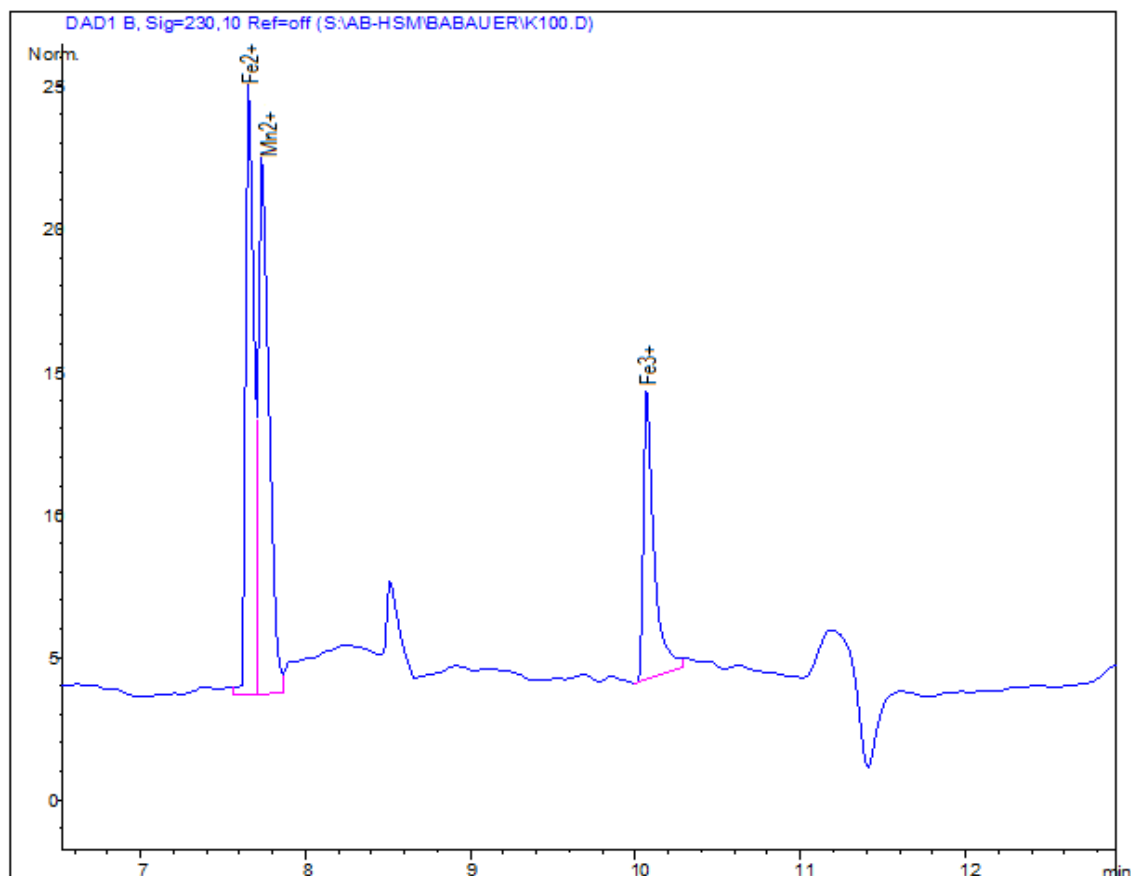


Abbildung 19: Ausschnitt eines Elektropherogrammes des Gemisches aus den Standards FeSO_4 , FeCl_3 und MnSO_4 bei einer Konzentration von 50 mg/l. Migrationszeiten: Mn^{2+} : 7,651min, Fe^{2+} : 7,716 min, Fe^{3+} : 10,097 min.

Alle drei Peaks der Metallionen im Gemisch werden bei einer Wellenlänge von 230 nm positiv im Elektropherogramm (Abbildung 19) auf Grund ihrer UV Inaktivität detektiert.

Durch die UV aktiven Bestandteile im Puffer enthält die Zone mit den Metallionen eine verstärkte UV Aktivität, die beim Transport am Detektorfenster vorbei erfasst wird.

Der erste positive Peak im Elektropherogramm kann den Metallionen **Fe²⁺** zugeordnet werden. Es ist allgemein ein zweiwertiges Ion mit einem Ionenradius von $0,83 \cdot 10^{-10}$ m [Kühl 2013]. Mit diesem Ionenradius ist es das größte Kation im Gemisch. Auf Grund der Tatsache, dass es in Lösung bzw. im Plating Bath Puffer vorliegt, muss der hydratisierte Ionenradius bzw. der Ionenradius betrachtet werden, der bei der Anlagerung der tensidähnlichen Bestandteile in der Kapillare existiert. Es ist bekannt, dass sich, je kleiner der Ionenradius ist, sich mehr Wassermoleküle bzw. mehr oberflächenaktive Moleküle anlagern können und somit ein größerer hydratisierter Radius vorliegt. Somit besitzt Fe²⁺ im Puffer den geringsten Radius und kann demzufolge am schnellsten zum Detektor mit einer elektrophoretischen Geschwindigkeit von 0,153 cm/s transportiert werden.

Der zweite Peak, welcher unmittelbar aus dem ersten Peak hervorgeht, kann den Metallionen **Mn²⁺** zugeordnet werden. Mn²⁺-Ionen besitzen einen kleineren Ionenradius als Fe²⁺-Ionen von $0,80 \cdot 10^{-10}$ m [URL-4]. Der kleinere Ionenradius gibt Auskunft darüber, dass der in Lösung vorliegende Ionenradius größer als der Radius der Fe²⁺-Ionen ist und somit Mn²⁺ im Plating Bath Puffer eine minimal kleinere elektrophoretische Geschwindigkeit von 0,152 cm/s besitzt. Zuvor stattgefundenen Methodenoptimierungen haben gezeigt, dass bei den Standardeinstellungen -25 kV und 20 °C die beste Trennung beider Peaks vorliegt. Das Elektropherogramm (Abbildung 33) im Anhang auf der Seite 78 zeigt zum Beispiel, dass bei einer Temperatur von 15 °C und einer Spannung von -18 kV keine verbesserte Trennung beider Peaks vorliegt und der erste Peak im Gegensatz zur Abbildung 19 an Höhe verloren hat. Demnach ist eine eindeutige Integration nicht zu ermöglichen.

Dank der ChemStation Software ist es möglich, bei -25 kV und 20 °C beide Peaks im Elektropherogramm direkt erfassen zu können. Die Flächenkalibration der Software lässt es parallel zu, die Höhe in einem Migrationsbereich von 6 bis 9 Minuten in Betrachtung zu ziehen. Eine Trennung beider Peaks ist manuell stets ab einer Konzentration von 5 mg/l möglich gewesen. Dazu konnte die Basislinie vom Beginn des Peaks bis zu dessen Abfall (Schulter) verlängert und die dadurch eingeschlossene Fläche berechnet werden. Außerdem konnte bei diesem Doppelpeak bzw. bei dieser Schulter

das Lot gefällt und somit die Peakfläche bzw. Peakhöhe problemlos und ohne Verluste bestimmt werden.

Der dritte und letzte zu detektierende Peak kann den Fe^{3+} -Ionen zugeordnet werden. Fe^{3+} -Ionen besitzen den kleinsten Ionenradius ($0,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) und somit den größten im Puffer vorliegenden Radius [Kühl 2013]. Die Fe^{3+} -Ionen benötigen auf Grund ihrer Größe und der daraus resultierenden geringen elektrophoretischen Mobilität von $3,77 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ mehr Zeit, um am Detektor erfasst werden zu können. Der Peakqualifier zwischen dem zweiten und dritten Peak bei einer Migrationszeit von ca. 8,5 Minuten zeigt den Anlagerungsprozess in der Kapillare durch die vorliegenden oberflächenaktiven Bestandteile. Bei einer Migrationszeit von 8,5 Minuten können bereits Metallionen am Detektor erfasst werden, welche noch nicht als stabil ausgebildete Komplexe vorliegen. Das Gleiche gilt für den Peakqualifier bei einer Migrationszeit von 11 bis 11,5 Minuten.

Bei einem Vergleich der praktisch erfassten Migrationszeiten der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen mit den von Agilent applikationsbezogenen Migrationszeiten [9] fällt auf, dass die Migrationszeiten sich nur durch maximal 0,24 Minuten unterscheiden (Tabelle 11). Es liegt somit eine Abweichung unter $\pm 2 \%$ vor, welche ausschließlich durch eine andere Handhabung bzw. durch eine neuere bzw. ältere Kapillare hervorgerufen werden kann.

Tabelle 11: Vergleich der Migrationszeiten. Praktisch erfasste Metallionenmigrationszeiten und applikationsvorgegebene Migrationszeiten nach Agilent [9].

Metallion	Migrationszeit praktisch erfasst	Migrationszeit Applikation Agilent
Fe^{2+}	40 mg/l: 7,79 Minuten	40 mg/l 7,9 Minuten
Fe^{3+}	20 mg/l: 10,26 Minuten	20 mg/l 10,5 Minuten

Das Elektropherogramm aus der Applikation spiegelt außerdem die gleiche Peakabfolge (Anhang S. 75 Abbildung 30) wider und erfasst ebenso einen Peakqualifier zwischen beiden Peaks bei einer Migrationszeit von 8,8 Minuten. Lediglich die Größe der Peaks unterscheidet sich bei einem Vergleich des Elektropherogrammes mit einem praktisch erfassten Elektropherogramm bei einer Konzentration von 20 mg/l (Anhang S. 88 Abbildung 48), da in der Applikation mit einem Gemisch aus zwei unterschiedlichen Konzentrationen gearbeitet wurde. Fe^{2+} -Ionen liegen in diesem Elektrophero-

gramm mit einer größeren, nicht zu vergleichenden Konzentration von 40 mg/l vor und Fe^{3+} -Ionen mit einer zu vergleichenden Konzentration von 20 mg/l.

Das in der Abbildung 11 (S. 36) gezeigte Elektropherogramm des Standard-Gemisches repräsentiert neben den zwei positiven Peaks zwei negative Peaks bei den Migrationszeiten 4,5 und 4,87 Minuten. Die negativen Peaks im Elektropherogramm sind den Anionen zuzuordnen, welche ebenso im Gemisch vorliegen. Der erste negative Peak bei einer Migrationszeit von 4,5 Minuten entspricht der Migrationszeit der Chlorid-Ionen und der zweite negative Peak bei einer Migrationszeit von 4,87 Minuten den Sulfat-Ionen. Beide Anionen werden auf Grund ihrer Eigenmobilität und ihrer negativen Ladung zur Anode transportiert. Chlorid-Ionen besitzen deshalb die kürzere Migrationszeit, da sie in Lösung mit 150 pm einen kleineren hydratisierten Ionenradius besitzen als Sulfat-Ionen mit 200 pm [Kielland 1937]. Bei der Betrachtung der Flächen der zwei negativen Peaks fällt auf, dass vor allem der Sulfat-Peak flächenintensiver vorliegt auf Grund der Tatsache, dass sowohl der Standard der Mn^{2+} -Ionen und der Fe^{2+} -Ionen Sulfat-Ionen enthält.

6.2. Elektropherogramm des Standards Mangan(IV)dioxid

Das entstandene Elektropherogramm bzw. der entstandene positive Peak (Abbildung 8 S. 34) bei der Konzentration 100 mg/l des Standards Mangan(IV)dioxid lässt sich durch die Herstellung des Standards unter Zusatz von Salzsäure begründen. Die beim Lösevorgang zugeführten 4 ml HCl bewirken eine Reduktion von Mn(IV) zu Mn(II). Schematisch lässt sich dieses durch folgende Reaktionsgleichung belegen (12):



Es wurden somit keine Mn^{4+} -Ionen am Detektor erfasst, sondern durch die Reduktion entstandene Mn^{2+} -Ionen. Diese Aussage lässt sich ebenso durch das Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards bei der Konzentration 10 mg/l begründen (Anhang S. 88 Abbildung 47). Der entstandene erste Peak (Abbildung 47) ist durch die bereits abgeschlossene Reduktion zu begründen und erhält demnach die Bezeichnung Mn^{2+} im Elektropherogramm. Der zweite, unmittelbar folgende Peak, gekennzeichnet durch ein starkes Peak tailing, lässt sich durch das Einwirken der Säure auf die Kapillare bzw. auf den EOF erklären und repräsentiert eine zum Teil abgeschlossene Reduktion. Durch den Zusatz der Säure kommt es zur Ansäuerung des gesamten Mangandioxid-Standards. Durch ein Unitestpapier kann der pH-Wert des Standards auf pH-Wert

3 geschätzt werden. Die angesäuerte Lösung bewirkt nach der Injektion in die Kapillare ein Sinken der Konzentrationen und des pH-Wertes des gesamten Puffersystems. Mit dem Sinken des pH-Wertes steigt auch zunehmend der elektroosmotische Fluss in der Kapillare und nicht alle gleich großen und gleich geladenen Analyten besitzen die identische Geschwindigkeit in der Kapillare. Es entsteht ein erheblicher Unterschied zwischen der Geschwindigkeit des Hintergrundelektrolyten (Puffer) und der Probenzone mit den Mangan-Ionen. Die Probenzone besitzt eine geringere Mobilität als der Hintergrundelektrolyt und ein Peaktailing entsteht. Der zweite Peak repräsentiert somit Mangan-Ionen, welche auf Grund des veränderten pH-Wertes im Puffersystem langsamer zum Detektor transportiert werden können und noch nicht komplett reduziert werden konnten. Somit wäre das Entstehen von zwei Peaks mit verstärktem Peaktailing zu begründen.

Würde es dazu kommen, Mn^{4+} in der Kapillarelektrophorese erfassen zu wollen, ermöglicht die Betrachtung des bereits erforschten Ionenradius von Mn^{4+} eine Zuordnung einer Migrationszeit. Der Ionenradius von Mn^{4+} beträgt $0,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und ist kleiner als der Ionenradius der drei weiteren zu untersuchenden Kationen. Je kleiner der Ionenradius ist, desto größer ist der in Lösung vorliegende hydratisierte Ionenradius. Der größte hydratisierte Ionenradius würde somit in der Kapillarzonenoelektrophorese die geringste elektrophoretische Geschwindigkeit und Mobilität hervorrufen. Mn^{4+} müsste somit nach Fe^{3+} im Elektropherogramm durch einen aussagekräftigen Peak erscheinen und dürfte nicht zur gleichen Migrationszeit der Fe^{2+} -Ionen am Detektor erfasst werden können.

Ausgehend von dieser Problematik, der Herstellung eines geeigneten Mn^{4+} -Standards, zeigt sich bei der Betrachtung der Vor-Ort-Parameter des Untersuchungsgebietes, dass es ausgeschlossen ist, überhaupt Mn^{4+} -Ionen im Grundwasser erfassen zu können. Die Vor-Ort-Parameter bei allen entnommen Grundwassermessstellen entsprechen nicht den Bedingungen unter denen Mangandioxid im Wasser ausfällt ($\text{pH} > 9$, Sauerstoffkonzentration $> 9,5 \text{ mg/l}$) und manganoxidierende Bakterien dazu führen könnten Mn^{4+} -Ionen kurzzeitig entstehen zu lassen. Für die weiteren Analysen ist somit festgelegt wurden, dass die kapillarelektrophoretische Erfassung von Mn^{4+} -Ionen nicht weiter analysiert wird und die entwickelte Methode ausschließlich zur Bestimmung der gelösten Mangan(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen im Grundwasser genutzt werden soll.

6.3 Kalibrierkurve

Bei der Betrachtung aller drei Kalibrierkurven (Abbildung 12 bis 14) ist eine Linearität bei den Konzentrationen von 50 mg/l bis 20 mg/l stets gegeben. Interessant ist, dass die Steigung der Kalibriergeraden von Fe^{2+} am größten ist, was bedeutet, dass die Empfindlichkeit für Eisen(II) am größten in der Kapillare ist (Tabelle 5). Eine mögliche Erklärung wäre, dass die relativ kleine Hydrathülle des Eisens(II) den UV aktiven Puffer so effektiv verdünnt, dass Eisen(II) somit die UV aktivste Fläche in den Elektropherogrammen erhält.

Beim Übereinanderlegen der Elektropherogramme des Gemisches mit den Konzentrationen 10 mg/l und 100 mg/l (Abbildung 20) kann man deutlich sehen, dass sich die Peaks auf Grund ihrer unterschiedlichen Konzentrationen von der Höhe und der Fläche stark unterscheiden.

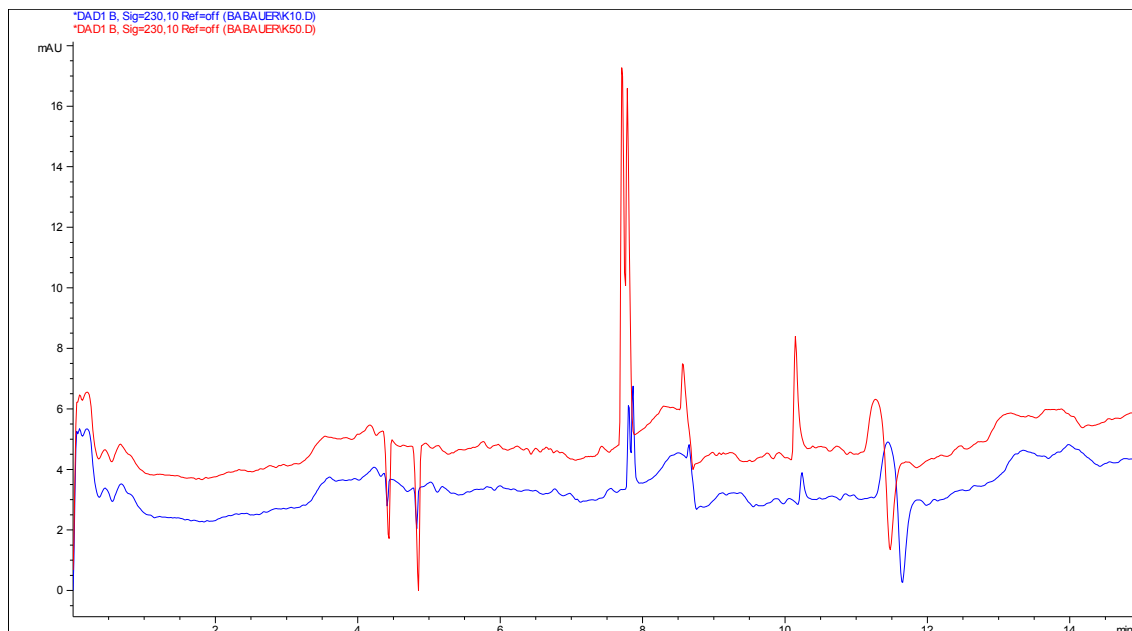


Abbildung 20: Überladen der Elektropherogramme Standard-Gemisch 10 mg/l (blaue Linie) und Standard-Gemisch 100 mg/l (rote Linie).

Außerdem kann man der Abbildung 20 entnehmen, dass bei einer Konzentration von 100 mg/l (grüne Linie) zwischen dem 2. und 3. Peak eine Ausbeulung entsteht, welche auf den starken Fluss der vergrößerten Teilchen in der Kapillare bei einer Konzentration von 100 mg/l zurückzuführen ist. Je höher die Konzentration ist, desto mehr geladene Teilchen (Ionen) sind in der Lösung und desto höher ist die Leitfähigkeit bzw. der Stromfluss in der Kapillare. Bei einer Konzentration von 10 mg/l liegt ein Strom von $17,3 \mu\text{A}$ vor und bei einer Konzentration von 100 mg/l ein Strom von $17,9 \mu\text{A}$. Der

Stromanstieg macht sich auch in der Höhenverschiebung der Basislinie im Elektropherogramm bemerkbar. Die verschobene Basislinie wird durch den Nullabgleich des Detektorsignals vor dem Anlegen der Hochspannung hervorgerufen. Wie man in der Abbildung 20 erkennen kann, ist der Nullabgleich bei höheren Stromstärken intensiver und größere Absorptionseinheiten werden erreicht. Die Anpassung von Temperatur, Strom, Spannung und Detektorsignal umfasst in beiden Elektropherogrammen einen Zeitbereich von 0 bis 3,5 Minuten.

Die Ausbeulung zwischen dem 2. und 3. Peak kann auch als Peakqualifier bezeichnet werden. Der Peakqualifier ist, wie bereits beschrieben, ein Teilstück eines Hauptpeaks und wird bei der Erfassung zur integrierten Peakfläche des Hauptpeaks hinzugefügt [21]. Dadurch kommt es zu einer fehlerbehafteten Peakidentifikation, indem dem 2. Peak eine zu große Fläche zugewiesen wird. Der 2. Peak muss ohne erhebliche Änderungen an den Integrationsparametern manuell integriert werden.

Bei dem erfassten Elektropherogramm des Standard-Gemisches bei einer Konzentration von 2 mg/l kann man erkennen, dass kein Signal bzw. Peak der Komponente Fe^{3+} zugeordnet werden kann (Abbildung 21).

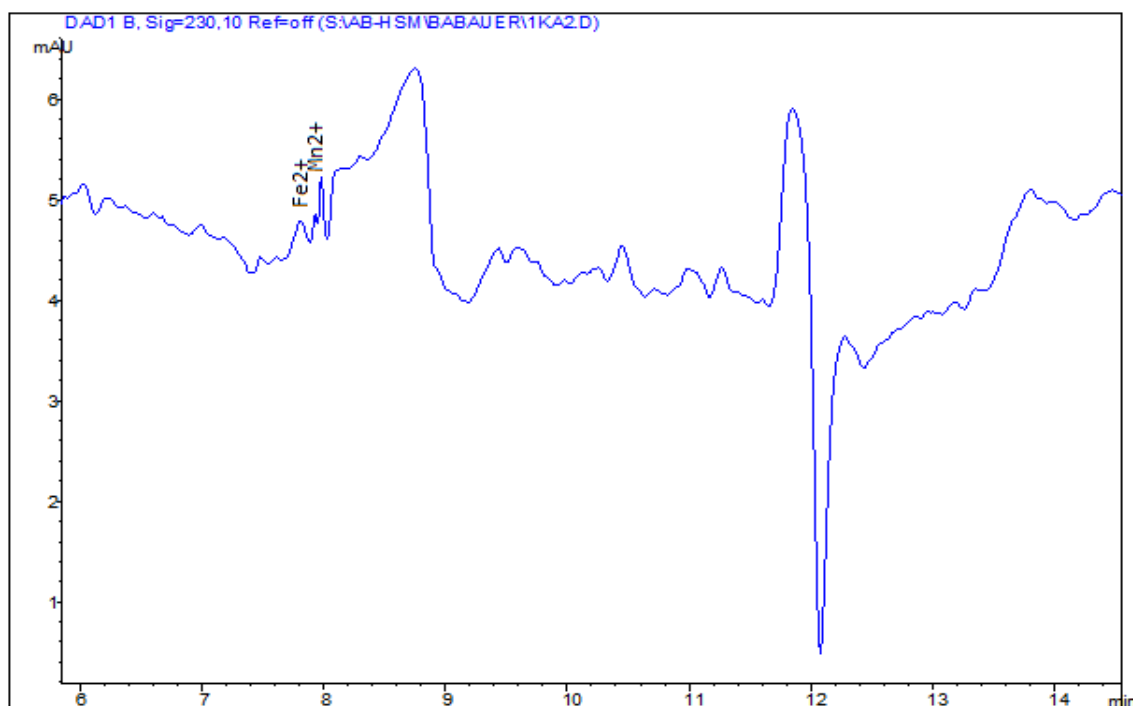


Abbildung 21: Elektropherogramm des Standard-Gemisches bei einer Konzentration von 2 mg/l.

Der starke Basisliniensprung nach dem 2. Peak und das durchgehende Basislinienrauschen (Abbildung 21) ermöglicht keine Erfassung des Peaks bei einer Migrationszeit von ca. 10 Minuten. Bei einer Konzentration von 2 mg/l rutscht der Stromfluss auf 16,7 μA ab. Bei der Betrachtung des Detektorsignals, der Temperatur, des Stromflusses und des Druckes sind keine Auffälligkeiten oder Schwankungen zu erkennen. Auch der Test mit dem selbst hergestellten Nickel-Standard zeigt, dass die Kapillare noch voll funktionsfähig ist und keine Migrationszeitenverschiebung ($> 2\%$) des Nickel-Peaks (fest vorgeschriebene Migrationszeit Agilent von 7,5 Minuten) vorliegt (Anhang S. 78 Abbildung 34). Der Grund für dieses Basislinienrauschen kann demnach nur auf die Wirkung des Elektrolyten in der Kapillare und auf die stattfindende Überlagerung des Nutzsignales des Detektors zurückgeführt werden. Da bekannt ist, dass der Elektrolyt eine Vielzahl von Komponenten wie z.B. organische Säuren, Reduktionsmittel und Metallkomplexbildner enthält, kann es bei einer zu geringen Konzentration an Probe in der Kapillare zum Überlagern des gesamten Elektrolyten kommen. Die Ströme nehmen in der Kapillare zu und eine Anpassung zwischen der Mobilität der Probe- und des Puffersystems findet auf Grund der geringen Konzentration an Fe^{3+} -Ionen nicht mehr statt. Die Organischen Säurezusätze gewinnen an Überhand und verlagern das gesamte Gleichgewicht in der Kapillare auf die Seite des Puffers. Geringe Konzentrationen an Fe^{3+} -Komplexen besitzen eine zu geringe Stabilität durch das Vorhandensein der Pufferkomponenten und werden von diesen überlagert, welches sich als Rauschen im Elektropherogramm widerspiegelt.

Basislinienrauschen und Konzentrationsunterschiede wirken sich auf die Korrelationskoeffizienten jeder Kalibrierkurve aus. Allgemein beurteilt der Korrelationskoeffizient die vorliegende Linearität und die Brauchbarkeit eines Verfahrens. Für einen linearen Verlauf muss der Wert dicht bei 1 liegen. Die in der Tabelle 12 praktisch erfassten Korrelationskoeffizienten mit der ChemStation Software weisen alle einen Wert von über 0,990 auf.

Tabelle 12: Korrelationskoeffizienten der Kationen aus den Kalibrierkurven.

Metallion	Korrelationskoeffizient
Mn^{2+}	0,99867
Fe^{2+}	0,99733
Fe^{3+}	0,99654

Eisen und Mangan können wie bereits beschrieben auch bei der Bestimmung von Elementspuren in Flüssigkeiten mittels ICP-OES erfasst werden. Dazu werden ebenso Kalibrierungen durchgeführt. Bei der ICP-OES, vergleichsweise, geht man davon aus, dass ab einem Korrelationskoeffizienten von 0,995 eine ausreichende Linearität gegeben ist und die Kalibrierpunkte einer Probe einer bestimmten Konzentration zugeordnet werden können [7]. Wie zu erkennen ist, liegen alle erfassten Korrelationskoeffizienten in den kapillarelektrophoretischen Kationenkalibrierkurven (Tabelle 12) über der für die ICP-OES vorgeschriebenen Grenze und würden demnach unter der Anwendung einer ICP-OES als ausreichend linear bezeichnet werden. Für einen linearen Zusammenhang bei der Prüfung auf Verunreinigungen sollte in der Kapillarelektrophorese der Korrelationskoeffizient von 0,980 nicht unterschritten werden. Alle drei ermittelten Korrelationskoeffizienten zeigen keine Unterschreitung dieser Grenze. Die Analysen können als aussagekräftige und saubere Versuche angesehen und bewertet werden. Eine weitere Prüfung der Linearität der Methode muss mit der Erfassung von realen Proben durchgeführt werden.

6.4 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze

Die ermittelten Grenzen variieren je nach Substanz. Den Grenzen aus der Tabelle 6 kann entnommen werden, dass bei der Analyse von Eisen(II) die untere Anwendungsgrenze bzw. Bestimmungsgrenze bei einer Konzentration von 4,77 mg/l erreicht ist. Ein Grund für das Auftreten der kleinsten Grenzen bei der Komponente Eisen(II) könnte die Migrationszeit sein. Eisen(II) ist die erste Komponente, die im Trennvorgang am Detektor erfasst werden kann. Auf diese Komponente stellt sich zuerst das Puffersystem ein und der Detektor erfasst zuerst diese Adsorption. Eisen(II) ist somit die Komponente, die am besten und bei Konzentrationen unter 2 mg/l mit der Methode erfasst werden kann. Die größten Grenzen können der Komponente Eisen(III) zugeordnet werden, da bereits beim Erfassen der Kalibrierlösungen ab einer Konzentration von 10 mg/l Schwankungen erkannt und manuelle Integrationen eingeführt wurden. Außerdem umfasst die Kalibrierung nur 9 Punkte und keine vergleichbaren 10. Diese Probleme spiegeln sich in den hohen Konzentrationen der Grenzen wider.

Im Vergleich zu anderen analytischen, bereits unter 3.1.3 beschriebenen Methoden zeigt sich, dass die Kapillarelektrophorese bei der Bestimmung von Eisen und Mangan die größten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen besitzt. Gerade bei der photometrischen Bestimmung von Fe^{2+} mit dem Shimadzu Gerät ergaben sich Nachweis-, Be-

stimmungs- und Erfassungsgrenzen (Anhang S. 80 Tabelle 22), die gegenüber der kapillarelektrophoretischen Methode bis zu zehnmal größer sind. Jedoch bildet die Kapillarelektrophorese die einzige Methode, unter den beschriebenen analytischen Methoden, welche alle drei Komponenten gleichzeitig in einem Trennvorgang bestimmen kann.

6.5 Kapillarelektrophoretische Konzentrationsbestimmung der Grundwasserproben

Alle drei Elektropherogramme der unbehandelten Grundwassermessstellenproben zeigen wie bereits beschrieben vier Peaks (Anhang S. 81-82 Abbildung 37-39). Der erste Peak der erfasst wird, kann stets der Komponente Eisen(II) mit der größten Fläche und somit der größten Konzentration in den Proben zugeordnet werden (Abbildung 22). Der Trennvorgang innerhalb der Kapillare erfolgt exakt nach den gleichen Kriterien wie beim Trennvorgang der Eisen- und Manganstandardlösungen (Kapitel 6.1).

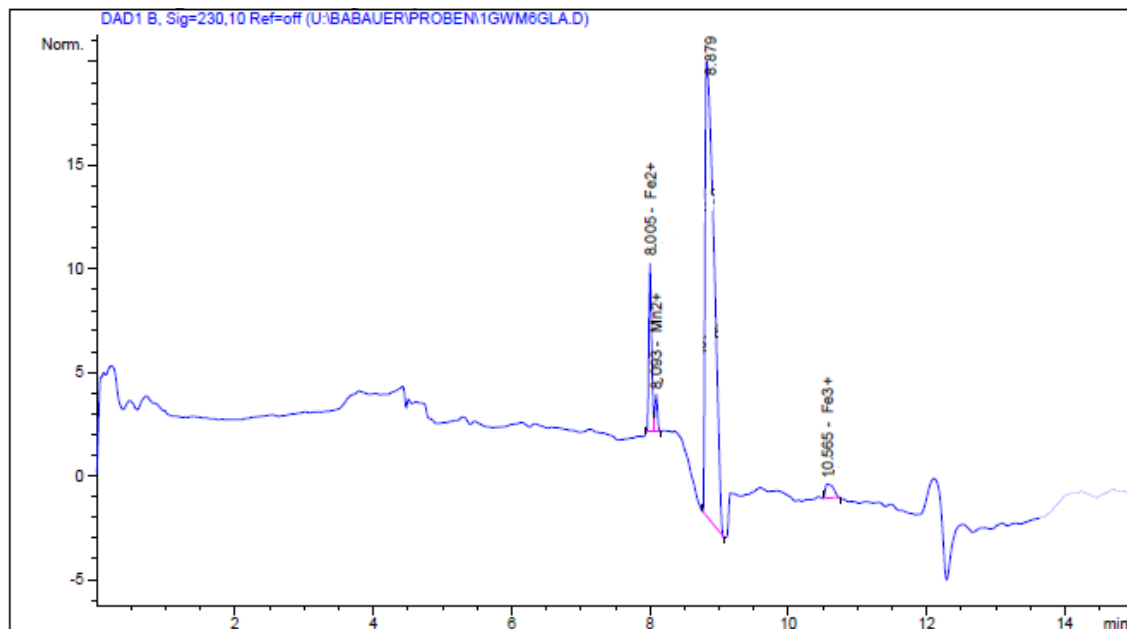


Abbildung 22: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe aus der GWMS1.

Die hohen Eisen(II)-Konzentrationen (>10 mg/l) können deshalb in allen unbehandelten Grundwasserproben erfasst werden, da die Bedingungen im Grundwasserleiter es ermöglichen, Eisen(II)-Ionen stabil vorliegen zu lassen. Der **Sauerstoffgehalt** liegt bei allen drei Grundwassermessstellen unterhalb der Grenzkonzentration $1,5$ mgO₂/l (Tabelle 7). Unter $1,5$ mgO₂/l wird ein Grundwasser als reduziertes bzw. sauerstoffarmes

Grundwasser bezeichnet. Der lockere und sandige Boden, aus dem die Grundwassermessstellen herausragen, weist auf lockere Gesteinsaquifer hin und stellt somit ein Merkmal für das reduzierte Grundwasser dar. Ein möglicher Grund für den niedrigen Sauerstoffgehalt ist das Vorkommen von sauerstoffzehrenden Abbauprodukten. Der stark organische Geruch der Proben weist auf Kerosin verunreinigte Grundwasserleiter hin. Kerosin bzw. Öl sind typische sauerstoffzehrende Abbauprodukte.

Der **pH-Wert** von ca. 6 in allen Grundwassern der Grundwassermessstellen gibt Auskunft darüber, dass Mn^{2+} -Ionen nicht oxidieren können und deshalb ausschließlich Mn^{2+} -Ionen in den Grundwassern vorliegen. Das **Redoxpotenzial** von -6 mV der Probe der GWMS1 ist außerdem ein Indiz für das Vorhandensein von reduzierten Eisen(II)- und Mangan(II)- Verbindungen. Bei einem Redoxpotenzial von -6 mV und einem pH-Wert von 6,39 geht man von einem schwachen Reduktionspotenzial aus. Aus dem Pourbaix-Diagramm kann parallel abgelesen und bestätigt werden (Anhang S. 81 Abbildung 36), dass eine große Anzahl freier Fe^{2+} -Elektronen vorliegt, welche an freie Radikale abgegeben werden können [Pourbaix 1998].

In allen drei GWMS können **elektrische Leitfähigkeiten** über 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen werden. Ab einer Leitfähigkeit von 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kann davon ausgegangen werden, hohe Konzentrationen an gelösten Verbindungen, in diesem Fall Eisen(II), Mangan(II) und Eisen(III), vorzufinden. Die Eisen(III)-Konzentrationen sind ausschließlich durch die Probenentnahme und durch die niedrigen Sauerstoffgehalte im Grundwasser zu begründen. Durch das Saugen der Pumpe kommt es zu ersten geringen Sauerstoffeinträgen bzw. Kontakten im Grundwasser und Eisen(II)-Ionen werden bei neutralem pH-Wert (Tabelle 7) und steigendem Sauerstoffeintrag instabiler. Eine Oxidation findet statt und lösliche Eisen(III)-Ionen entstehen, welche stabil für 24 Stunden in der Probe analytisch nachgewiesen werden können. Nach 48 Stunden kann man, wie zum Beispiel bei der Probe aus GWMS1 erkennen, dass ein Farbumschlag von schwach gelblich zu stark gelb stattgefunden hat und erste gelbe Niederschläge auf dem Grund der Glasflasche bzw. dem Vial (Anhang S. 87 Abbildung 46) entstanden sind. Der Niederschlag verdeutlicht, dass die gelösten Eisen(III)-Ionen zu unlöslichem Eisen(III)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ausgefällt wurden. Auch eine Oxidation von Eisen(II) in der Probenflasche durch Wasserinhaltsstoffe oder zu hohe Sauerstoffeinträge ist vorstellbar. Der gesamte Prozess der Kinetik der Eisenoxidation im Grundwasser lässt sich durch folgende Reaktions- bzw. Wortgleichung beschreiben:

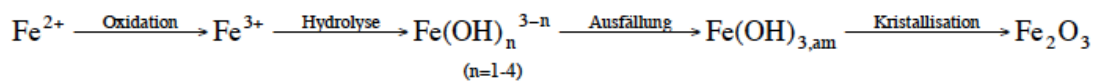


Abbildung 23: Kinetik und Ablauf der Eisenoxidation in natürlichen Systemen [URL-5]

Die in der statistischen Auswertung erfassten Standardabweichungen (Abbildung 16-18) sind durch die wiederholten Messungen und die daraus resultierenden Konzentrationsunterschiede der unbehandelten Proben entstanden. Der Grund für die Konzentrations- bzw. Flächenunterschiede ist, dass mit jeder zuvor stattgefundenen Messung ein geringer Teil an Probe in das Outletvial gelangt ist. Durch die Volumenzunahme im Outletvial ändert sich die Pufferzusammensetzung innerhalb des Vials. Bei jedem Trennvorgang wird die Kapillare mit dem neuen frischen Puffer aus dem Flush-Vial befüllt und taucht während des Trennvorganges mit dem Ende der Kapillare in das „alte“ Outletvial ein. Dadurch, dass die Trennprobe eine Länge von 0,58 cm (10) besitzt, kommt sie mit beiden Pufferzusammensetzungen in der Kapillare in Kontakt und Verunreinigungen des gesamten Puffersystems werden hervorgerufen. Liegen keine ausgeglichenen Pufferkonzentrationen im Inlet- und Outletvial vor, erfolgen demnach Migrationsverschiebungen oder auch Flächenverschiebungen. Bei diesen vorliegenden Konzentrationsunterschieden von kleiner als $\pm 2\%$ (Ausgangspunkt 100 mg/l) kann jedoch weiterhin von aussagekräftigen Ergebnissen ausgegangen werden. Um eine bessere statistische Auswertung durchführen zu können, empfiehlt sich eine größere Anzahl an Messungen innerhalb 24 Stunden. Dabei sollte nach jedem dritten Trennvorgang die Kapillare gründlich gespült werden, um Verschleppungen ausschließen zu können.

Die Elektropherogramme der behandelten Proben zeigen, z.B. bei der GWMS2 (Anhang S. 83,85 Abbildung 41,44), dass der Einsatz der Säuren HNO_3 und HCl die Kapillare stark belastet und die Trenneffizienz verschlechtert wird. Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen, wie sie in der Natur bzw. im Grundwasser vorliegen (Kapitel 3.1.2), reagieren mit Salzsäure oder Salpetersäure zu neuen ebenso löslichen Komplexen. Der Zusatz von organischen Säuren verändert stark den EOF in der Kapillare und führt zu komplexen Veränderungen des Trennsystems. Es zeigt sich, dass der EOF zunimmt und die Migrationszeiten zum Detektor verkürzt werden, da die starke Säure entgegen des EOFs migriert (Tabelle 23). Außerdem ist bei dem Zusatz von HNO_3 und HCl der Effizienzverlust durch Elektrodispersion nicht ausgeschlossen. Durch den Zusatz der starken Säuren verändert sich die Pufferkonzentration innerhalb der Kapillare, welche durch die Wech-

selwirkung der Säure und der Probe hervorgerufen wird. Es kommt zum Peak tailing, was charakteristisch durch das starke Ansteigen und das langsame Abfallen der Peakschulter (Zusammenschluss aus zwei Peaks) bei einer Migrationszeit von 8,0 Minuten (Abbildung 41,44) zu erkennen ist. Das Peak tailing ist demzufolge ein Grund dafür, dass von der ChemStation Software Konzentrationen der Komponente Fe^{2+} über 100 mg/l erfasst werden. Die Software bzw. die Integration kann die Basislinie nicht mehr erfassen und berechnet, wie es zuvor festgelegt wurde, die gesamte erfasste Fläche der Komponente in das Konzentrationsverhältnis aus der Kalibrierung um. Die Peakschulter bei der Migrationszeit der Mangan(II)-Ionen spiegelt somit die Überladung des Trennsystems durch den Zusatz der Salzsäure wider. Auffällig ist auch, dass bei diesen Elektropherogrammen kein vierter Peak bei einer Migrationszeit von 8,80 Minuten entsteht und somit dieser ebenso überladen wird bzw. ganz verloren geht durch die zunehmenden Ströme und Durchmischungen in der Kapillare.

Für die Identifikation des vierten Peaks aus den Elektropherogrammen der unbehandelten Probe bei einer Migrationszeit von 8,88 Minuten (GWMS1 Abbildung 19) können weitere applikationsgebundene Elektropherogramme von Agilent zur Analyse herangezogen werden. Durch verschiedene Vergleiche der Elektropherogramme der Applikation Cation Soluten Kit (PN 5064-8206) könnte es sich hinter dem vierten Peak um das Kation Calcium (Ca^{2+}) handeln. Calcium-Ionen besitzen einen hydratisierten Ionenradius von 300 pm und besitzen in einer Kapillare mit einer effektiven Trennlänge von 56 cm eine Migrationszeit von ca. 3,6 Minuten. Durch den Einsatz des Plating-Bath Puffers muss davon ausgegangen werden, dass der hydratisierte Ionenradius des Calcium-Ions auf Grund der tensidähnlichen Bestandteile an Größe verliert und sich somit zwischen den Ionenradien und gleichzeitig zwischen den daraus resultierenden Migrationszeiten von Mn^{2+} und Fe^{3+} einreicht. Der Calcium-Gehalt in diesem Grundwasser ist vor allem durch Karbonatgesteinen im Boden zu begründen. Die Calciumgehalte in Karbonatgesteinen liegt etwa bei 100 mg/l [8]. Durch anthropogene Einflüsse wird der Calciumgehalt von Grundwasser in der Regel höher. Eine genaue Konzentrationsbestimmung ist nicht möglich, da keine Calciumkomponente in die Kalibration eingeführt wurde.

6.6 Vergleich der erhaltenen kapillarelektrophoretischen Konzentrationen mit weiteren Analyseverfahren

Für den Vergleich der Konzentrationen des Gesamtgehaltes an Mangan und Eisen in den unbehandelten Grundwasserproben (ICP-OES) müssen die erfassten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Konzentrationen der CE aufsummiert werden. Für den Vergleich der erhaltenen Mangan-Konzentrationen konnte nur die kapillarelektrophoretische Konzentration an Mn^{2+} -Ionen verwendet werden. Der Abbildung (Tabelle) 24 kann entnommen werden, dass die Eisen- und Mangan-Konzentration der CE nur maximal $\pm 2 \%$ größer sind als der ICP-OES.

Abbildung 24: Vergleichstabelle der ermittelten Gesamtgehalte der Elemente Eisen und Mangan mit Hilfe der ICP-OEs und der CE.

Grundwasser- messstelle	Eisen-Konzentration		Mangan-Konzentration	
	ICP-OES	CE	ICP-OES	CE (Mn^{2+})
Verfahren				
GWMS1	30,51 mg/l	30,73 mg/l	1,86 mg/l	2,09 mg/l
GWMS2	30,75 mg/l	31,51 mg/l	1,80 mg/l	1,98 mg/l
GWMS3	34,40 mg/l	35,02 mg/l	2,99 mg/l	3,01 mg/l

Die Abweichungen von maximal $\pm 2 \%$ sind durch Messunsicherheiten bzw. durch fehlerbehaftete Integrationserfassungen zu erklären. In der CE wird von dem Hersteller Agilent eine maximale Abweichung von $\pm 2 \%$ der Migrationszeiten bzw. der Konzentrationen geduldet. Demnach können die geringen Unterschiede in den Konzentrationen der validierten analytischen Methode der ICP-OES und der neu entwickelten CE-Methode vernachlässigt und die kapillarelektrophoretische Erfassung der Grundwasserproben als erfolgreich angesehen werden.

Weiterhin kann man mit Hilfe des Vergleiches zwischen den Ergebnissen der instrumentellen Analyse der ICP-OES und der CE erkennen, dass Mangan ausschließlich in gelöster, zweiwertiger Form in allen drei Grundwasserproben vorliegt. Der ermittelte Gesamtgehalt an Mangan entspricht mit $\pm 2 \%$ Abweichung genau der ermittelten Konzentration der Mangan(II)-Ionen mittels CE. Demnach kann von weiteren Mangan-Komplexen im Grundwasser abgesehen werden, da keine größeren Konzentrationen mit der ICP-OES erfasst werden konnten. Da die ICP-OES aber dazu in der Lage ist, neben Atomen und Ionen auch Komplexe anzuregen und in den angegebenen Wellenlängen zu elementar zu detektieren, können ebenso stabile Eisen-Komplexe in den Grundwasserproben ausgeschlossen werden.

Der Vergleich der gewonnenen Eisen(II)-Konzentrationen aus der Kapillarelektrophorese mit den Eisen(II)-Konzentrationen aus dem Shimadzu Photometer zeigt, dass zum Beispiel die beiden Konzentrationen bei der GWMS3 (unbehandelte Grundwasserprobe) ca. 7 mg/l voneinander abweichen. Desgleichen ist eine Konzentrationsabweichung beider Verfahren bei der GWMS1 und GWMS2 von ca. 2 mg/l zu beobachten. Ein möglicher Grund für diese Abweichungen bzw. Unterschiede ist die unterschiedliche Untersuchungszeit der Proben. Die CE-Analysen wurden unmittelbar nach dem Eintreffen und somit nach 24 Stunden Probenentnahme analysiert. Die photometrische Untersuchung konnte jedoch durch Vorbereitungen der Stammlösung und vorherrschenden Arbeitszeiten erst nach 36 Stunden, analysiert werden. Nach 36 Stunden ist davon auszugehen, dass trotz der verschlossenen Glasflaschen und der kühlen Lagerung Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxidiert haben und durch das Hydroxylammoniumchlorid nicht vollständig reduziert werden konnten. Ausgeschlossen werden kann ebenso nicht die Messunsicherheit des Gerätes und die eigene fehlerbelastete Handhabung bei der Herstellung der jeweiligen Analyselösungen.

Mit dem Photometer kann im Gegensatz zur CE die behandelten Proben mit HCl erfasst und sinnvollen Konzentrationen zugeordnet werden. Die unbehandelten Proben weisen im Photometer eine geringere Konzentration als die behandelten Proben auf (Tabelle 10). Der Grund dafür liegt bei der Konservierung. Wie schon im Methodenkapitel beschrieben, wird HCl gezielt für die Stabilisierung der Fe^{2+} -Ionen in Grundwasserproben eingesetzt. Durch das Ansäuern (pH-Wert 1 bis 2 der gesamten Probe) können die Ionen nicht weiter durch äußere Einflüsse oxidieren und eine realitätsnahe Konzentrationsbestimmung kann gewährleistet werden. Die geringen Eisen(II)-Konzentrationsunterschiede von maximal 0,85 mg/l (Tabelle 10: GWMS2) zwischen den behandelten und unbehandelten Proben nach 36 Stunden Lagerung bei 4 °C kann dennoch als akzeptabel angesehen werden. Bei größeren Konzentrationsunterschieden müssen in Zukunft die erhalten Konzentrationen der CE als „falsch“ bzw. als nicht aussagekräftige Ergebnisse beurteilt werden. Das Photometer bietet somit eine verlässliche analytische Methode, die kapillarelektrophoretischen Ergebnisse auf Richtigkeit zu prüfen.

6.7 Beurteilung und Einordnung der ermittelten Gesamtgehalte in die Sanierung der militärischen Altlast

Seit Mai 2013 wurden Proben aus der Sanierungszone der drei Grundwassermessstellen entnommen und zur Mangan- und Eisen-Analyse im Grundwassermonitoring erfasst. An Hand der Diagramme 4 und 5 (Abbildung 25,26) kann man erkennen, dass die Eisen- und Mangan-Konzentrationen (Gesamtkonzentrationen) von Mai 2013 bis August 2014 zwischen 20 mg/l und 60 mg/l stark variieren. Für August wurden dafür, die aufsummierten Gesamtkonzentrationen der CE-Analyse in den Verlauf der Probenentnahme eingefügt.

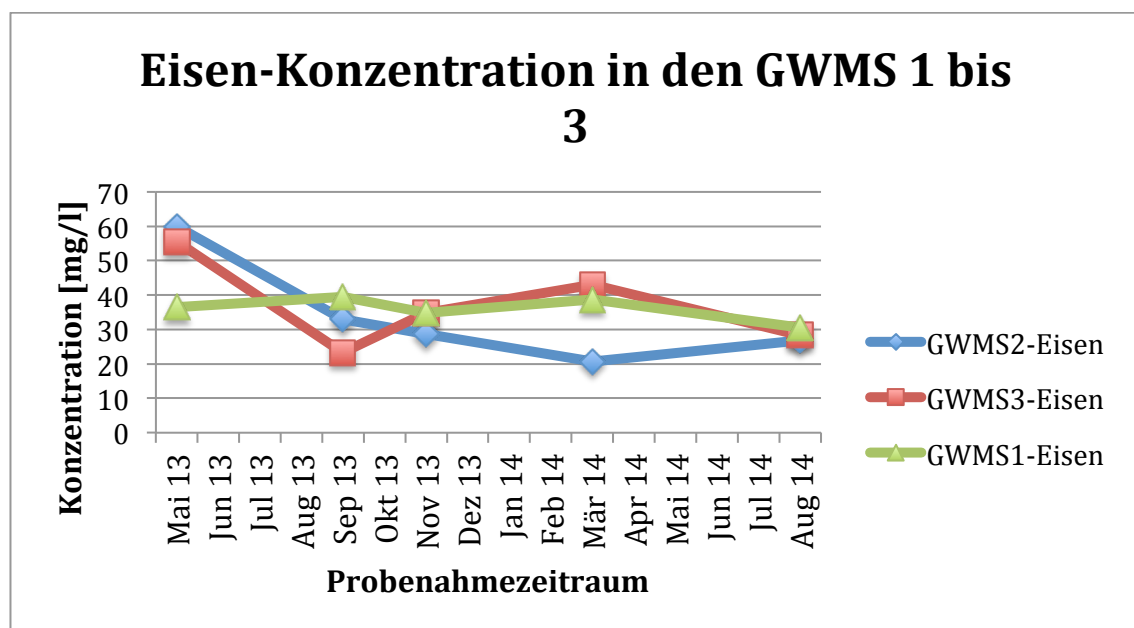


Abbildung 25: Diagramm-4 zur Beurteilung der Eisen-Gesamt-Konzentration in den GWMS 1 bis 3. Probenentnahme Mai 2013 bis August 2014.

Die höchsten Konzentrationen konnten bei den ersten Probenentnahmen im Mai 2013 ermittelt werden. Im Mai 2013 wurden nach 1,5 Jahren die Grundwassermessstellen nach ersten Sanierungsmaßnahmen (z.B. Nassauskoffnung) wieder beprobt. Demzufolge ist der Grund für die zu Beginn hohen Konzentrationen der lange Stand des Grundwasserpegels in den Grundwassermessstellen. Zu dieser Zeit befand sich außerdem noch keine Grundwasserreinigungsanlage in der Sanierungszone. Was die hydraulische Grundwasserreinigungsanlage seit dem Bau Oktober 2013 erreicht hat, zeigt sich in den Diagrammen 4 und 5 (Abbildung 25,26) ab dem Monat November 2013. Eine Stagnierung bzw. keine auffällige Schwankung der Eisen- und Mangan-

Konzentrationen in allen Grundwassermessstellen ist zu beobachten. Durch die hydraulische Sanierung konnte ein erster Teil des Grundwassers nach ca. einem Monat Arbeitsaktivität, durch Filtration und durch Transportwege im Grundwasserleiter, stabilisiert werden. Die auffälligen Abweichungen im März 2014 sind dahingegen durch saisonale Schwankungen zu erklären. Da die relativ vegetationslose Sanierungszone den ständigen Wetterverhältnissen direkt ausgesetzt ist, kommt es durch Schnee und Regen gerade in den Wintermonaten zu hohen Niederschlagseinträgen. Durch den Eintrag von Niederschlagswasser in sauerstoffarme Umgebung des Grundwasser kann es zum Kontakt zwischen den teiloxydierten organischen Stoffen des Niederschlagswassers (Huminsäuren) und den Wasserinhaltsstoffen des Grundwasserleiters kommen. Die daraus resultierende Bildung von huminsäuren Komplexen und Chelaten mit drei- oder zweiwertigen Eisen-Ionen führt zu braunen Färbungen des Wassers. Durch diese Einträge können mit der ICP-OES gegebenenfalls höhere, aber auch besonders niedrige Gesamtgehalte bestimmt werden. Über die Stabilität dieser Chelat-Komplexe ist bekannt, dass sie auch in Gegenwart von Sauerstoff unverändert vorliegen [Grombach et al. 2000]. Eine Bestimmung von Komplexen mit Hilfe der CE ist bei diesen nicht möglich. Auch Frost führt im Boden zu höheren Grundwassereinträgen und im Laufe der Erwärmung zu Spülungen des Grundwasserleiters. Diese natürlichen Prozesse führen dazu, erhöhte bzw. niedrige Eisen- und Mangan-Konzentrationen zu erhalten. Je stärker der Grundwasserleiter durch Witterungsprozesse belastet ist, desto höher fallen die Konzentrationsunterschiede zwischen den letzten und der derzeitigen Analyse aus. Diese natürlichen Prozesse müssen stets beobachtet werden, um bei Milieuvverschiebungen in der Sanierungszone reagieren zu können.

Die Eisen-Konzentrationen in den GWMS weichen maximal 8 mg/l in dem dreimonatigen Analysenabstand voneinander ab. Diese Schwankungen sind wie bereits beschrieben durch saisonale Schwankungen bzw. natürlichen Witterungsprozesse zu erklären. Aber auch durch den Bau von neuen Entnahme- und Infiltrationsbrunnen können Konzentrationsschwankungen entstehen, was sich bei der Mangan-Konzentrationskurve der GWMS3 zeigt.

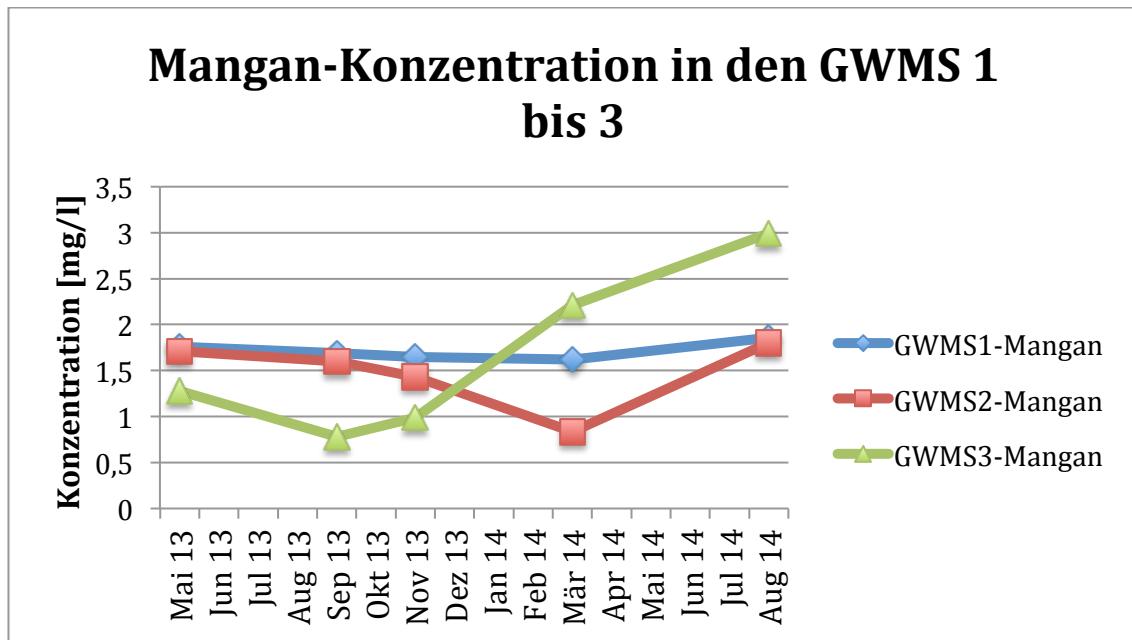


Abbildung 26: Diagramm-5 zur Beurteilung der Mangan-Gesamt-Konzentration in den GWMS 1 bis 3. Probenentnahme Mai 2013 bis August 2014.

Die ansteigende Konzentration des Mangangehaltes seit November 2013 der GWMS3 (Abbildung 26) ist durch den Bau eines neuen Entnahme- und Infiltrationsbrunnens in unmittelbarer Nähe der Grundwassermessstelle zu erklären. Es muss davon ausgegangen werden, dass durch den Bau der Boden gelockert wurde und neue Bereiche in den Grundwasserleitern durch die enorme Pumpleistung freigesetzt wurden. Die Grundwassermessstelle wurde demnach mit „neuem“ Grundwasser gespült und erhält somit neue Eigenschaften, welche sich in diesem Fall besonders auf die Mangan-Konzentrationen auswirkt.

Die mit der Kapillarelektrophorese erfassten Konzentrationen lassen sich, wie man in den Diagrammen 4 und 5 der Abbildungen 25 und 26 erkennen kann (August 2014), gut in den gesamten Probenentnahmeverlauf eingliedern. Sie stellen keine Abweichungen da und repräsentierten wie auch die anderen zuvor stattgefunden analytischen Methoden aussagekräftige Ergebnisse für das etablierte Grundwassermonitoring. Da es nicht das Ziel ist, die Mangan- und Eisen-Konzentrationen aus dem Grundwasser zu verringern, sondern Milieuvverschiebungen bzw. Milieugegebenheiten im Grundwasser während des Monitorings zu beobachten, ergeben sich für die Probenentnahme im August 2014 keine Auffälligkeiten bzw. Milieuvverschiebungen durch starke Konzentrationsverschiebungen. Umweltschäden durch Eisen und Mangan sind bisher nicht bekannt. Mangan und Eisen sind für den Menschen essentielles ungefährli-

ches Elemente. Trotz der geringen Resorptionsrate von etwa 5%, kommen bei der üblichen täglichen Einnahme von durchschnittlich etwa 2-4 mg Eisen bzw. Mangan Mangelkrankungen nie vor. Auch relativ große Einnahmen können meist ohne größere Probleme vertragen werden. Täglich wird eine Einnahme von bis zu 5 mg als ungefährlich angesehen [Kölle 2010].

7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe dieser Arbeit wird gezeigt, dass die kapillarelektrophoretische Erfassung von Eisen(II)-, Eisen(III)- und Mangan(II)-Ionen in Grundwasserproben mit dem bereitgestellten CE-Agilent System 1600 erfolgreich durchgeführt werden kann. Die präzise für diese Analysen optimierte Softwaremethode besitzt für den Trennvorgang die Standardeinstellungen: Temperatur 20 °C und Spannung -25 kV. Außerdem wird für den Trennvorgang eine Kapillare mit einem inneren Durchmesser von 50 µm, einer effektiven Trennlänge von 72 cm und einer Gesamtlänge von 80,5 cm verwendet.

Die Kapillar(Zonen)elektrophorese zeichnet sich durch mehrere Eigenschaften aus und hebt sich dabei von anderen instrumentellen analytischen Methoden zur Konzentrationsbestimmung von Eisen und Mangan ab. Die hohe Effizienz und die kurzen Analysen sind durch das Anlegen von hohen elektrischen Feldern und durch die Verwendung von engen Silikakapillaren begründet. Auf Grund der direkten Detektion in der Kapillare ist nur ein geringes Probenvolumen erforderlich. In der Industrie zeichnet sich das Verfahren durch den vollautomatisierten Betrieb aus und durch die Bestimmung mehrerer Komponenten in einem Analysengang. Die CE hat nach Jahren der wissenschaftlichen Evolution und durch die Entwicklung von kommerziell erhältlichen Geräten eine Stufe erreicht, auf der sie ein unverzichtbares Werkzeug für den Analytiker mit einem hohen Potenzial für Routineanwendungen geworden ist. Damit die Arbeit mit kapillarelektrophoretischen Trennmethoden mehr an Bedeutung in analytischen Anwendungen gewinnt, ist es notwendig, negative Faktoren bzw. Eigenschaften gegenüber den verwandten Verfahren, wie z.B. klassische Elektrophorese, HPLC und Ionenchromatographie zu beseitigen. Der größte Nachteil in den Geräten der Kapillarelektrophorese sind die hohen Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenzen.

Schwierigkeiten bei der Arbeit mit der Methode zeigen sich bei dem Einsatz von konservierten bzw. angesäuerten realen Proben. Durch die Säure wird die Kapillare und das gesamte Puffersystem so beeinflusst, dass keine Trennung der Probenbestandteile möglich ist. Die Säure in der Kapillare bewirkt einen Zusatz an organischen Bestandteilen im Puffersystem und beeinflusst die Trenneffizienz durch stärkere Strömungen des EOFs in der Kapillare. Es ist somit nicht gesichert, ob die erhaltenen Konzentrationen der einzelnen Ionen nach Transport und Lagerung ohne Konservierung die im Grundwasserleiter enthaltenen Konzentrationen tatsächlich repräsentieren. Eine CE-

Analyse innerhalb von 24 Stunden (nach Probenentnahme) lieferte dennoch aussagekräftige Ergebnisse, welche zu Beurteilung der Milieubedingungen im Grundwasser eingesetzt werden können. Die Konzentrationen, die durch die CE ermittelt werden konnten, lassen sich in den Gesamtbeprobungsverlauf der Sanierungszone einordnen und stellen keine Ausreißer oder begründungslosen Konzentrationen dar.

Ein mögliches zu behebendes Problem stellen die ständigen Migrationsverschiebungen ($< 2\%$) mit zunehmender Anzahl der Messungen mit Flush- und Waste-Vial dar. Der Gerätehersteller Agilent bietet im Hinblick auf dieses Problem ein Replenishment-System an. Das bereits intern installierten Systems kann mit der ChemStation Software eingestellt werden. Zum Beispiel kann eine Langzeitmessung erfolgen, wobei unter Verwendung des Replenishment-Systems nach jeweils 4 Messungen der Puffer des Outletvials erneuert wird. Migrationsverschiebungen sollen dabei nicht mehr deutlich zu erkennen sein. Ein Nachteil, den das Replenishment-System jedoch mit sich bringt, ist der Gebrauch großer Mengen an Puffer. Es ist demnach nur sinnvoll anzuwenden, bei sehr großen Mengen an Proben oder wenn sehr viele Messungen, über einen längeren Zeitraum, erfolgen sollen. Andernfalls ist das Verhältnis des eingesetzten Puffers zum tatsächlich benötigten Puffer ungünstig.

Die Methode sollte im Hinblick auf die Validierung mit weiteren Untersuchungen und Vergleichen anderer analytischen Methoden ausgebaut werden. Für die Überprüfung der Richtigkeit der Mangan(II)-Konzentrationen stellt die Ionenchromatographie eine Möglichkeit dar. Nach ausreichenden Kontrollen besitzt die Methode eine Perspektive im Alltag von umweltanalytischen Laboren.

Literaturverzeichnis

Agilent Technologies (2000): *Agilent Capillary Electrophoresis System*. User's Guide. Waldbronn: 66-215.

Aguilar, M. et al. (1989): *Determination of metal ion complexes in Electroplating Solutions using Capillary Zone Electrophoresis with UV Detection*. Journal of Chromatography A. (480): 427–31.

Azadpour-Keeley, A. et al. (2001): *Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface: Processes*. Ground Water Monitoring & Remediation 21(2): 97–107.

Brito-Neto, J. G. A. et al. (2005): *Understanding capacitively coupled contactless conductivity detection in capillary and microchip electrophoresis*. Electroanalysis. 17 (13): 1198–1214.

Böcker, J. (1997): *Chromatographie, Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*. Würzburg. Vogel Buchverlag: 357-399.

Dehnert, J. et al. (2001): *Eine Untersuchung zum Einfluss voll verfilterter Messstellen auf die Grundwasserbeschaffenheit*. Grundwasser 6 (4). 174–182.

Dornberger, U. et al. (1995): *Explosivstoffe in Altlasten der Rüstungsproduktion*. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 7 (5): 302–316.

Engelhardt, H et al. (1994): *Kapillarelektrophorese: Methoden und Möglichkeiten*. Braunschweig [u.a.]. Vieweg: 1- 119.

Grombach et al. (2000): *Handbuch der Wasserversorgung*. Oldenbourg. Industrieverlag: 611-612.

Hancke, K. (1998): *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*. Berlin. Springer.

Heiger, D. N. et al. (1994): *Diode Array Detection in Capillary Electrophoresis*. ELECTROPHORESIS 15 (1): 1234–1247.

Hütter, L. A. (1994): *Wasser und Wasseruntersuchung: Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren*. Frankfurt am Main. Sauerländer.

Jorgenson, J. W. et al. (1983): *Capillary Zone Electrophoresis*. 222 (4621): 266–272.

Kochanowski, A. (2011): *Grundwasser - Zu Grundwasserneubildung, Grundwasserbewegung und Grundwassermodellierung*. GRIN Verlag.

Kölle, W. (2010): *Wasseranalysen, richtig beurteilt Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie*. Weinheim. Wiley-VCH.

Kuban, P. et al. (1999): *Flow Injection Analysis–capillary Electrophoresis System with Hydrodynamic Injection*. Analytica Chimica Acta: 378(1–3): 55–62.

Kühl, O. (2013): *Allgemeine Chemie: für Biochemiker Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten*. John Wiley & Sons.

Li, S. F. Y. (1992): *Capillary Electrophoresis: Principles, Practice and Applications*. Amsterdam. Elsevier: 413- 428.

Martens-Menzel, R. (2003): *Physikalische Chemie in der Analytik: eine Einführung in die Grundlagen mit Anwendungsbeispielen*. Stuttgart. Teubner.

McManigill, D. (1986): *Capillary Zone Electrophoresis of Proteins in Untreated Fused Silica Tubing*. Analytical Chemistry 58. (1): 166–170.

Michalke, B. et al. (2014): *Neue Einsichten in die Toxizität und die Speziation von Mangan. Perspectives in Medicine*. Spurenelemente im Überblick Artikelserie der Gesellschaft für Mineralstoffe und Spurenelemente. (1–4).

Naumer, H. et al. (1997): *Untersuchungsmethoden in der Chemie, Einführung in die moderne Analytik*. (3) Weinheim. Wiley-VICH Verlag.

Pourbaix, M. (1998): *Atlas of Chemical and Electrochemical Equilibria in the Presence of a Gaseous Phase*. Brussels. Natl Assn of Corrosion.

Rump, H. H. (1992): *Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden*. (2) Weinheim. Wiley-VICH Verlag.

Schärwächter, K. P. (2000): *Anwendungen der cyclodextrinunterstützten Kapillarelektrophorese*. Universität Hamburg, Fachbereich Chemie. Dissertation: 36-48.

Schwedt, G. et al. (1981): *Analytisch-chemisches Umweltpraktikum: Anleitungen zur Untersuchung von Luft, Wasser und Boden*. Stuttgart [u.a.]. Thieme.

Srinivasu, M. K. et al. (2002). *Determination of Lovastatin and Simvastatin in Pharmaceutical Dosage Forms by MEKC*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 29 (4): 715–721.

Vornicescu, G. (2007): *Mikrosystemkomponenten aus Polymermaterialien für biochemische Analysensysteme*. Philipps-Universität Marburg. Dissertation: 1-10.

Richtlinien und Normen

[1] Guideline Q2 (R1) (2005): Validation of analytical procedures. Text and methodology. International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH).

[2] DIN EN ISO 32645 (11/2008): *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*.

[3] DIN EN ISO 4049-3 (10/1994): *Hydrologie - Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie*.

[4] DIN EN ISO 38402-11(02/2009): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 11: Probenahme von Abwasser (A 11)*.

[5] DIN EN ISO 5667-3 (03/2013): *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*.

[6] DIN EN ISO 5667-1 (04/2007): *Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*.

[7] DIN EN ISO 11885 (09/2009): *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)*.

[8] DVWK (1994): *Auswertung und Bewertung von Grundwasser-Untersuchungen*. DVWK-Materialien. 1/94. Bonn.

[9] Agilent Technologies (2000): *Plating Bath Analysis Kit*. PN 5064-8228 Capillary Electrophoresis. Application. Waldbronn.

[10] Agilent Technologies (2000): *Cation Solutions Kit*. PN 5064-8206 Capillary Electrophoresis. Application. Waldbronn.

Quellen aus dem Internet

URL-1 (21/07/14): *Altlasten: Situation und Maßnahmen*. URL: <http://www.bmub.bund.de/themen/wasser-abfall-boden/bodenschutz-und-altlasten/kurzinfo/altlasten-situation-und-massnahmen/>

URL-2 (15/07/2014) Frauenstein, J.: *Militärische und Rüstungsaltlasten*. <http://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-landwirtschaft/altlasten/aktivitaeten-des-bundes/militaerische-ruestungsaltlasten>

URL-3 (22/07/2014) University of Konstanz: *Analytische Chemie I, Trennmethoden*.

URL: [http://www.uni-](http://www.uni-konstanz.de/agprzybylski/chemie/files/Anal_Chem_1_6_WS07_08_1.pdf)

[konstanz.de/agprzybylski/chemie/files/Anal_Chem_1_6_WS07_08_1.pdf](http://www.uni-konstanz.de/agprzybylski/chemie/files/Anal_Chem_1_6_WS07_08_1.pdf)

URL-4 (18/08/2014): Jüstel, T.: *Ionenradien der Übergangsmetalle* URL:

https://www.fhmuenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/chemie/Ionenradien_Uebergangsmetalle.pdf

URL-5 (01/09/2014): Seibt, A.: *Welche Faktoren können die Eisen(II)-Oxidation in Formationswässern beeinflussen?* URL: [http://gfzpublic.gfz-](http://gfzpublic.gfz-potsdam.de/pubman/item/escidoc:8508:4/component/escidoc:10490/0023.pdf#page=52)

[pots-](http://gfzpublic.gfz-potsdam.de/pubman/item/escidoc:8508:4/component/escidoc:10490/0023.pdf#page=52)

[dam.de/pubman/item/escidoc:8508:4/component/escidoc:10490/0023.pdf#page=52](http://gfzpublic.gfz-potsdam.de/pubman/item/escidoc:8508:4/component/escidoc:10490/0023.pdf#page=52)

Anhang

Tabelle 13: Trennmechanismen der Kapillarelektrophorese [Böcker 1997]

Verfahren	Trennmechanismen
Kapillar-Zonenelektrophorese	Mobilität der freien Lösung
Mizellare elektrophoretische Chromatographie	Hydrophobe/ ionische Wechselwirkung mit Mizellen
Kapillar-Gelelektrophorese	Größe und Ladung
Isoelektrische Fokussierung	Isoelektrischer Punkt

Tabelle 14: Einwaage der Standards zur Herstellung einer Ausgangskonzentration von 100 mg/l.

Standard	molare Masse [g/mol]	Einwaage [mg/100ml]
MnSO ₄	168,99	30,8
MnO ₂	86,92	15,8
FeSO ₄	277,95	49,77
FeCl ₃	270,19	48,4

Tabelle 15: Hergestellte Verdünnung der Standards zur Erfassung der Kalibrierkurve.

Standard	Verdünnungen [mg/l]										
MnSO ₄	100	50	40	30	20	15	10	5	4	3	2
MnO ₂	100	50	40	30	20	15	10	5	4	3	2
FeSO ₄	100	50	40	30	20	15	10	5	4	3	2
FeCl ₃	100	50	40	30	20	15	10	5	4	3	2

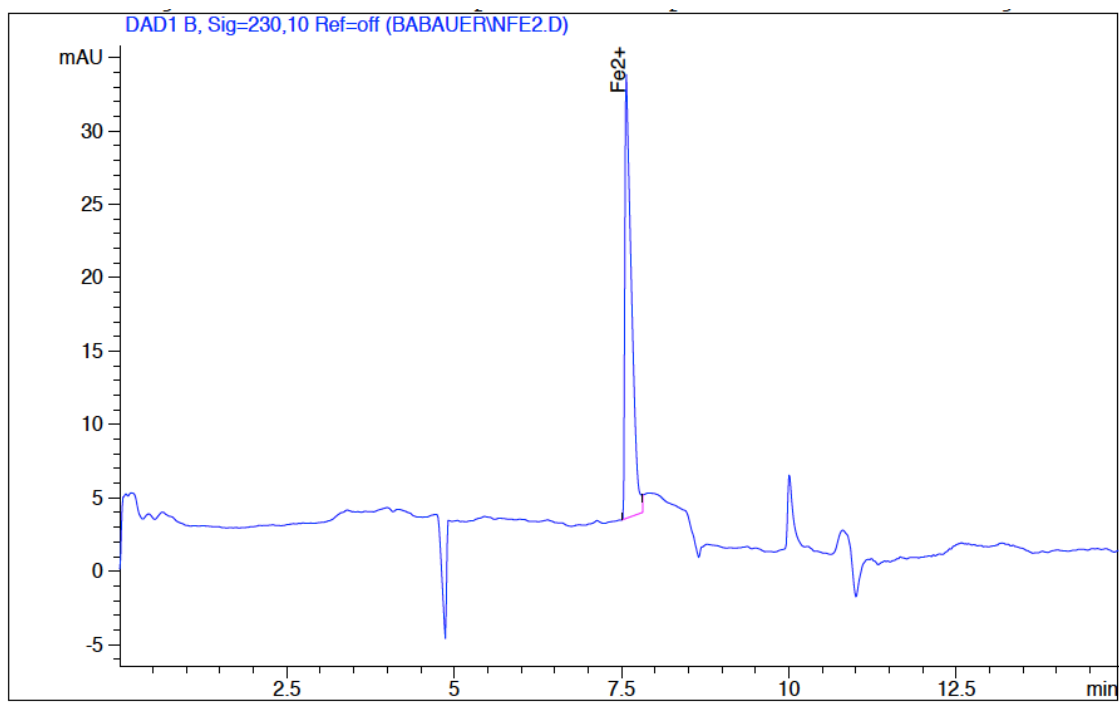


Abbildung 27: Elektropherogramm des Standards FeSO_4 bei einer Konzentration von 100 mg/l.

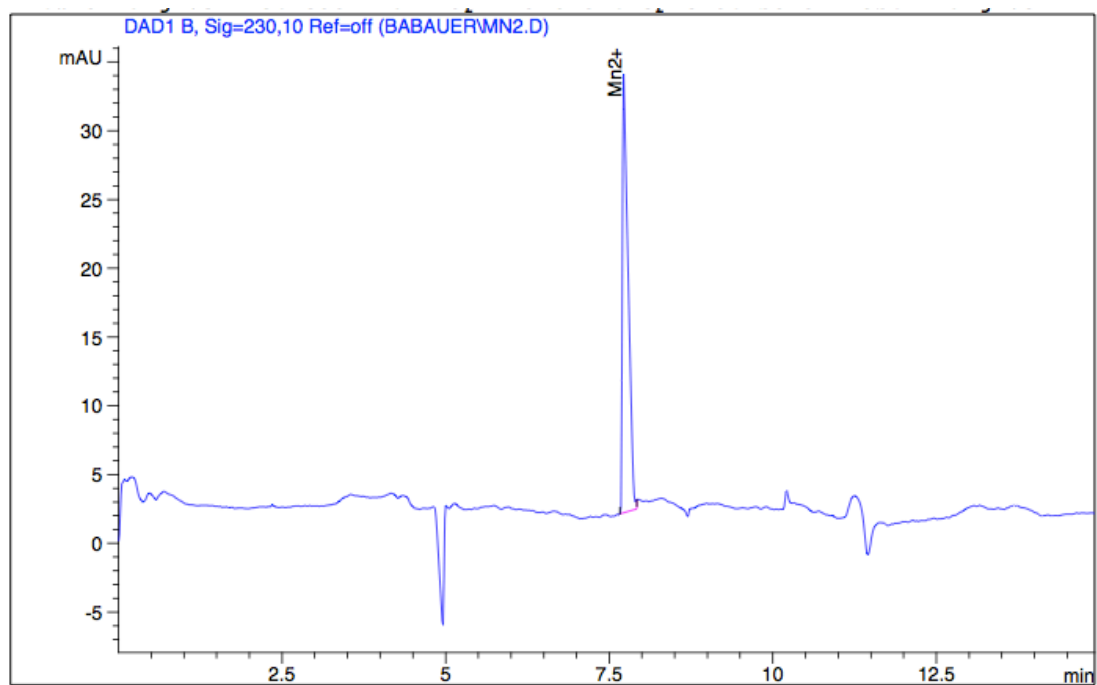


Abbildung 28: Elektropherogramm des Standards MnSO_4 bei einer Konzentration von 100 mg/l.

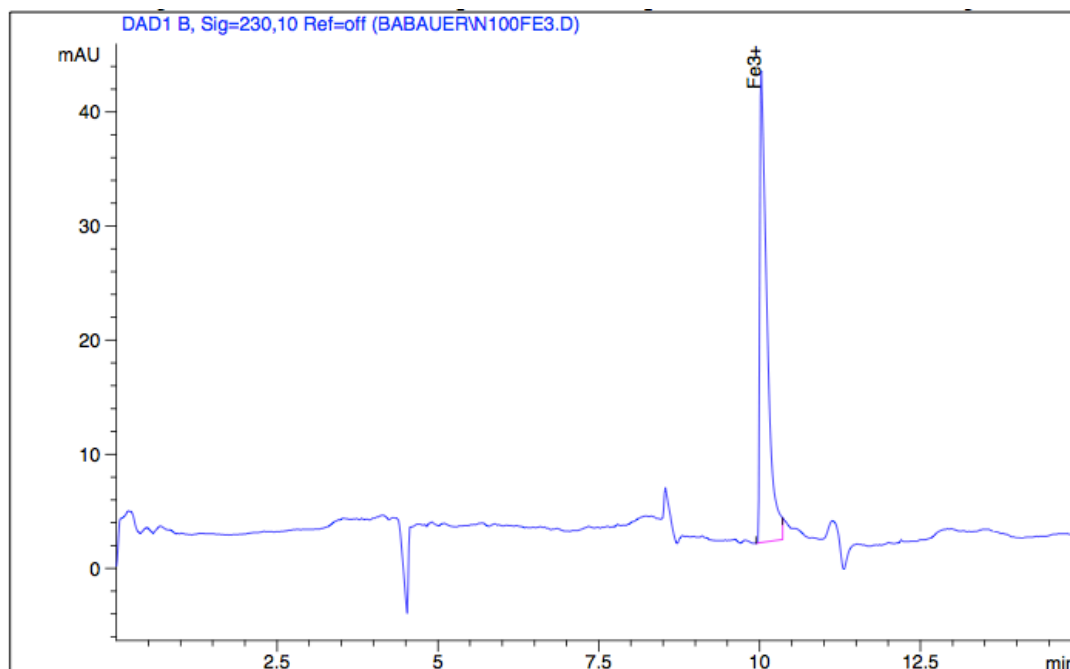


Abbildung 29: Elektropherogramm des Standards FeCl_3 bei einer Konzentration von 100 mg/l.

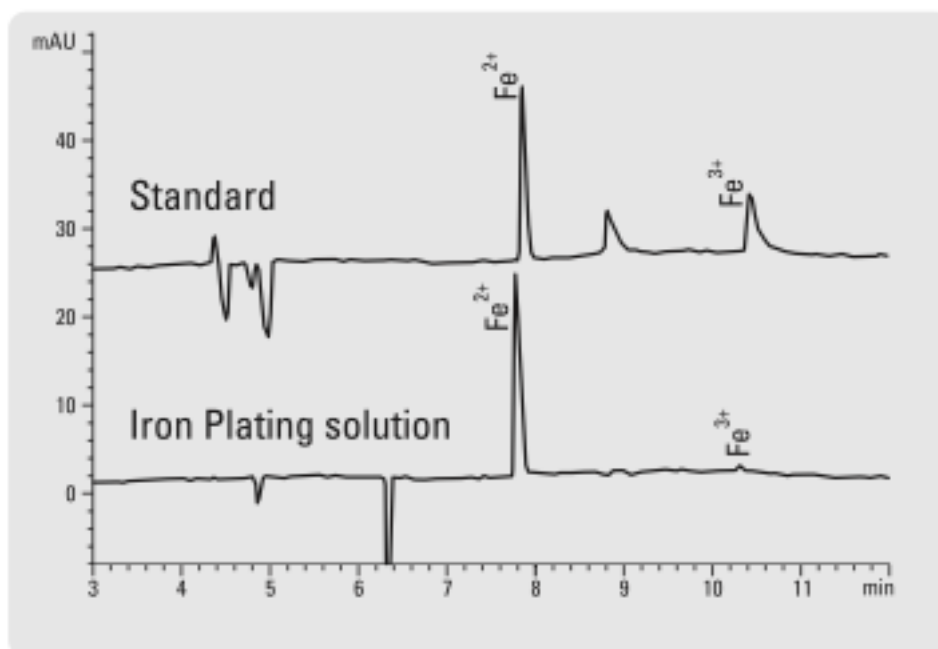


Abbildung 30: Elektropherogramm der Agilent-Applikation aus dem Plating Bath Analysis Kit PN 5064-8228. Kapillare: ID:50 μm , L= 80,5 cm, l= 72 cm. 20°C, -25 kV.

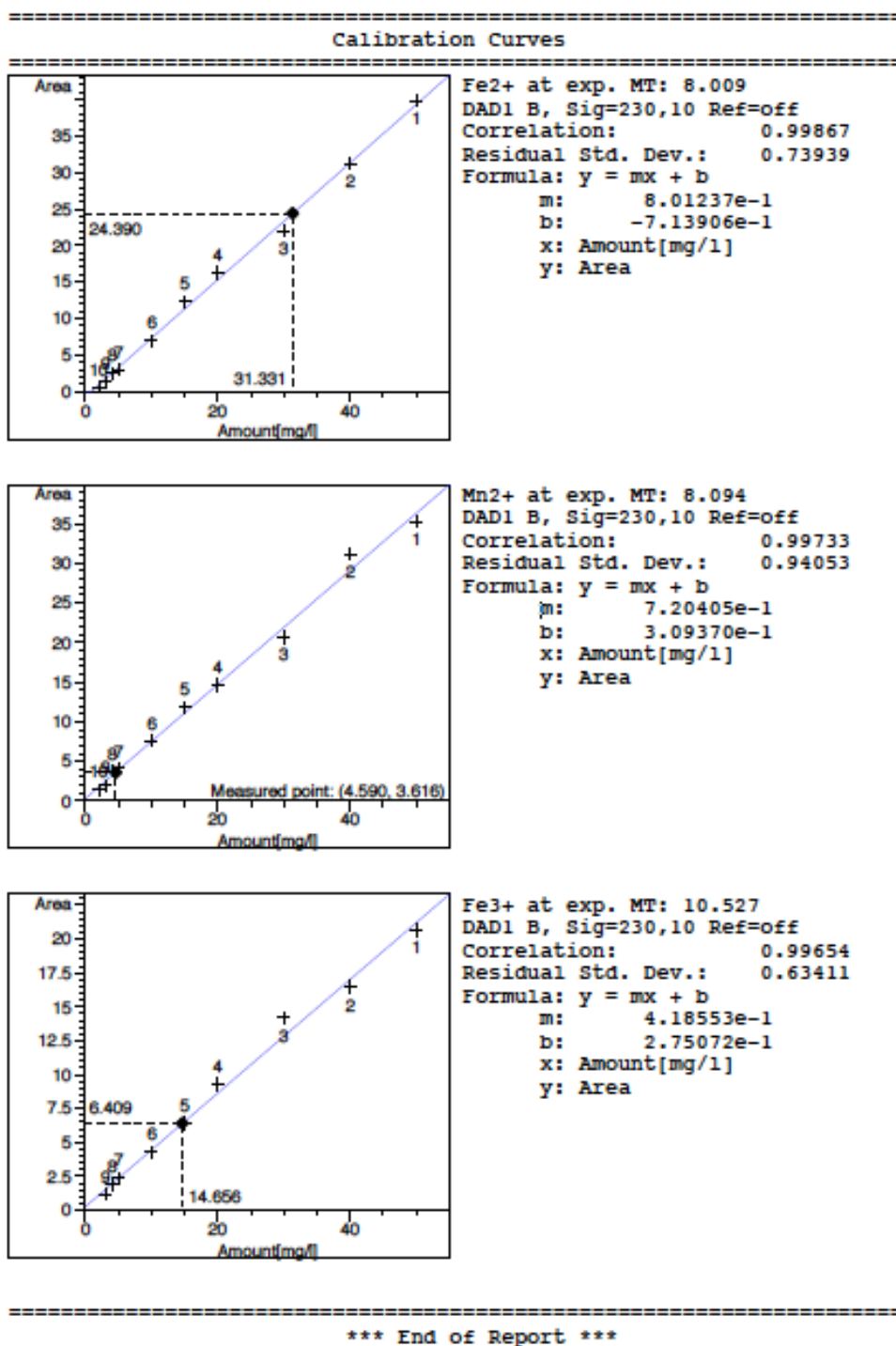


Abbildung 31: Report der Kalibrierung der Methode in Abhängigkeit der Fläche.

Tabelle 16: Vergleich der Korrelationskoeffizienten der Höhen- und Flächenkalibration.

Ion	Korrelationskoeffizient Höhenkalibration	Korrelationskoeffizient Flächenkalibration
Mn^{2+}	0,99273	0,99867
Fe^{2+}	0,99050	0,99733
Fe^{3+}	0,98699	0,99654

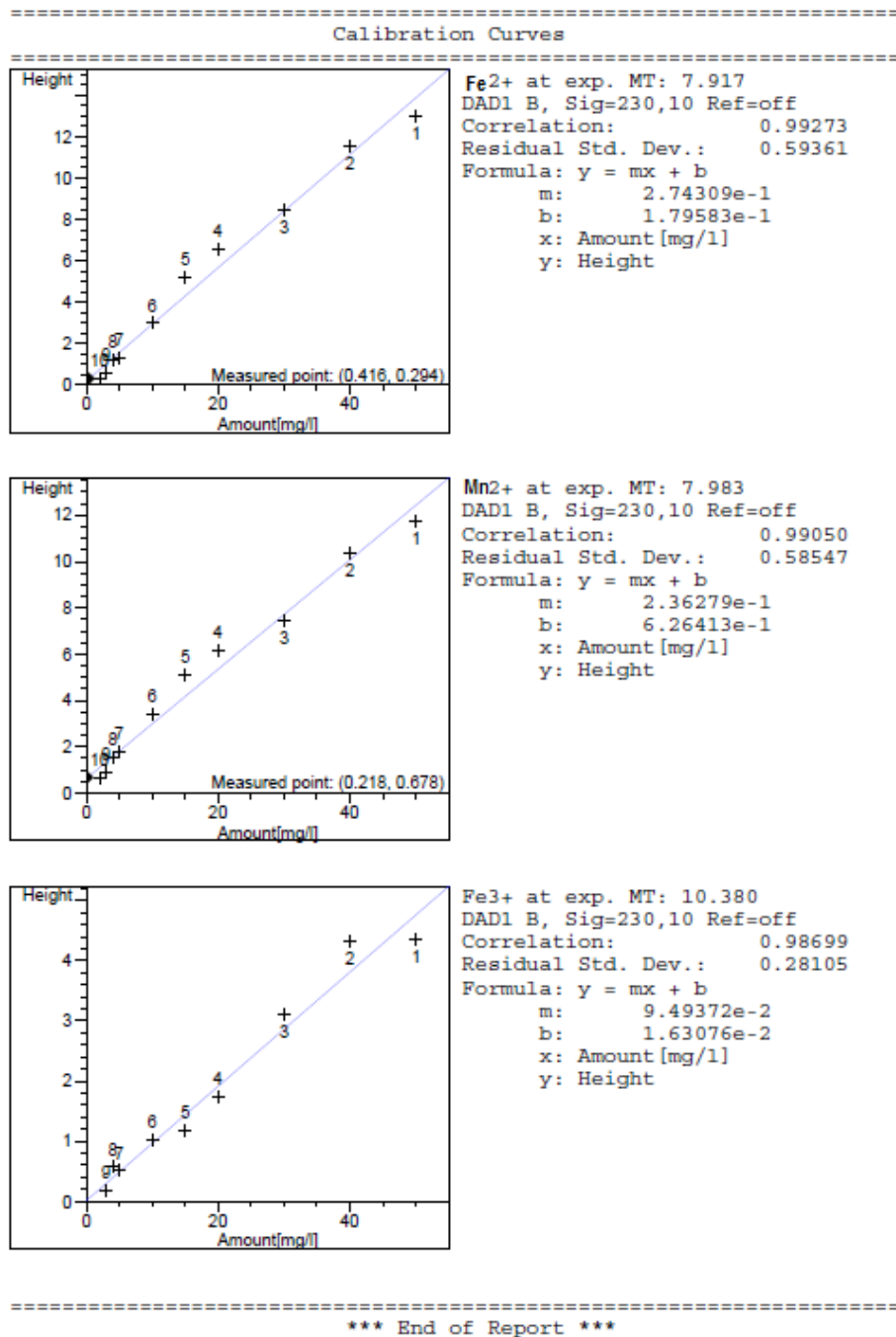


Abbildung 32: Report der Höhenkalibration der Methode.

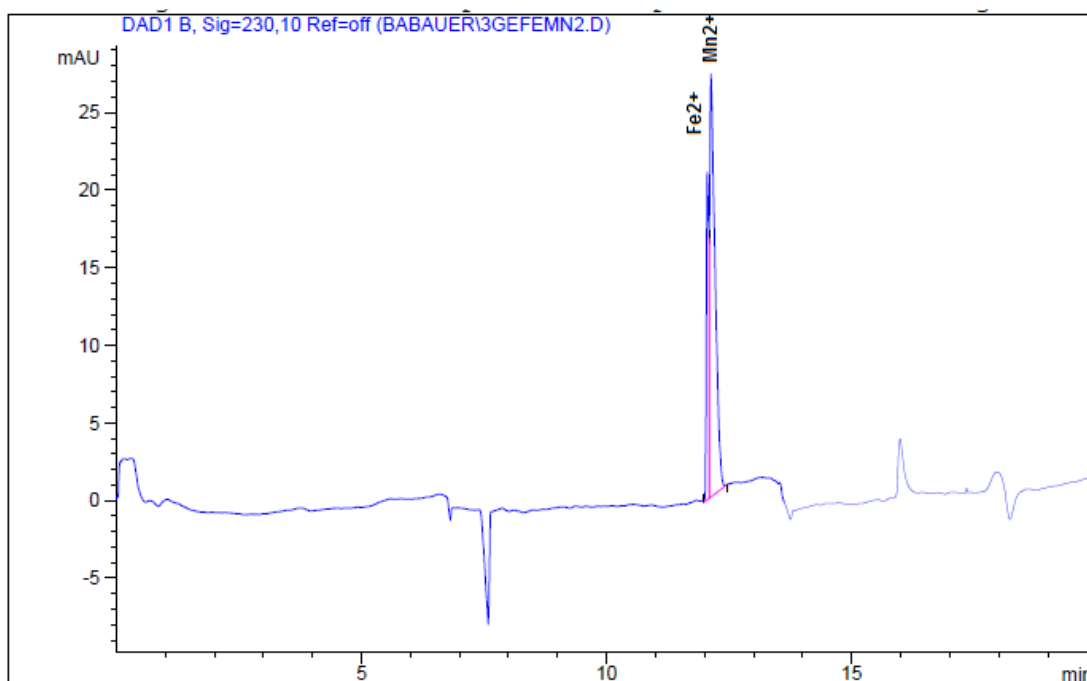


Abbildung 33: Elektropherogramm des Gemisches MnSO_4 und FeSO_4 bei einer Spannung von -18 kV und einer Temperatur von 15 °C.

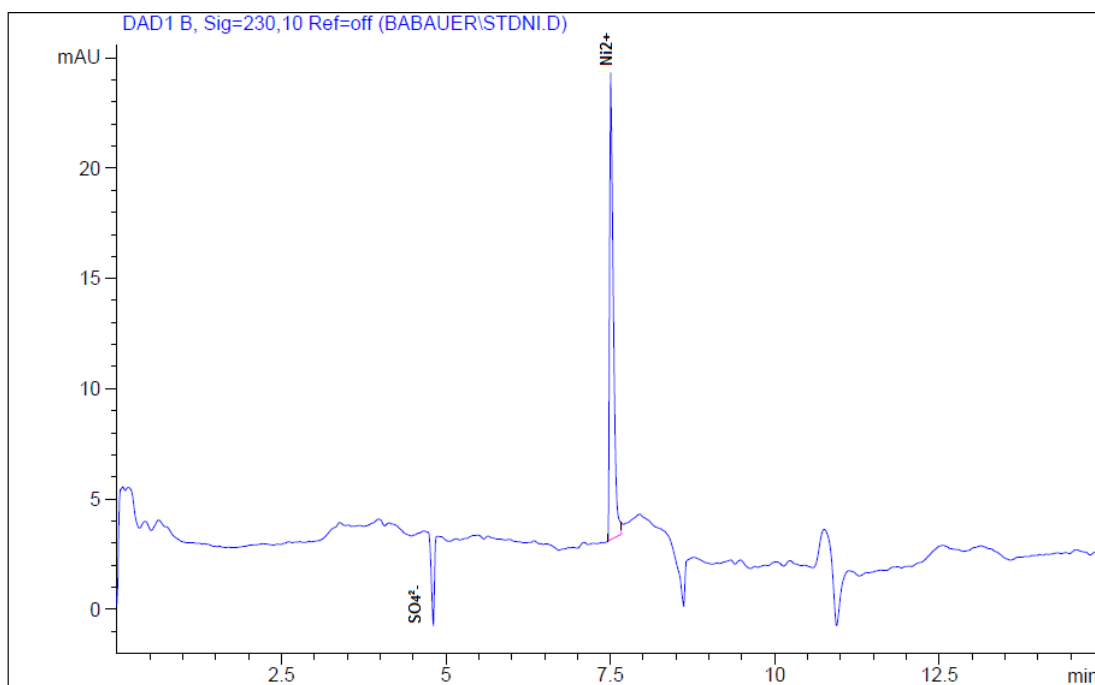


Abbildung 34: Nickel-Standard (60 mg/l) unter Verwendung der Metallionen-Methode. Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Kapillare zwischen den Trennvorgängen. Ni^{2+} besitzt eine Migrationszeit von 7,53 Minuten.



Abbildung 35: Grundwassermessstelle. Angeschlossene Grundfos MP1 (Pumpe).

Tabelle 17: Angaben zu den drei Entnahmestellen in der Sanierungszone.

Angaben GWMS	GWMS1	GWMS2	GWMS3
Bohrlochdurchmesser	250 mm	250 mm	250 mm
Innendurchmesser	50 mm	50 mm	50 mm
Filteroberkante	2,0 m	1,66 m	1,52 m
Filterunterkante	4,0 m	3,66 m	5,52 m
Ausbausohle	4,37 m	4,82 m	5,41 m

Tabelle 18: Angaben zur Durchführung der Probenentnahme GWMS1.

Angaben Probenentnahme GWMS1	Beginn des Abpumpens	Beginn der Probenentnahme	Ende der Probenentnahme
Uhrzeit	10:30 Uhr	10:47 Uhr	10:50 Uhr
Wasserspiegel	2,54 m	/	2,67 m
Lotung	1,83 m	/	1,60 m
Förderrate	8 l/min	8 l/min	0
Abpumpvolumen	0	136 l	160 l

Tabelle 19: Angaben zur Durchführung der Probenentnahme GWMS2.

Angaben Probenentnahme GWMS2	Beginn des Abpumpens	Beginn der Probenentnahme	Ende der Probenentnahme
Uhrzeit	12:40 Uhr	12:58 Uhr	13:00 Uhr
Wasserspiegel	2,83 m	/	3,07 m
Lotung	1,99 m	/	1,75 m
Förderrate	8 l/min	8 l/min	0
Abpumpvolumen	0	144 l	160 l

Tabelle 20: Angaben zur Durchführung der Probenentnahme GWMS3.

Angaben Probenentnahme GWMS3	Beginn des Abpumpens	Beginn der Probenentnahme	Ende der Probenentnahme
Uhrzeit	14:40 Uhr	15:13 Uhr	15:15 Uhr
Wasserspiegel	2,43 m	/	3,10 m
Lotung	2,98 m	/	2,31 m
Förderrate	8 l/min	8 l/min	0
Abpumpvolumen	0	224 l	240 l

Tabelle 21: Fe²⁺-Kalibrierung vom 23.06.2014 Shimadzu Photometer.

Fe ²⁺ -Konzentration	Extinktion Shimadzu
0,5 mg/l	0,045
1,0 mg/l	0,096
1,5 mg/l	0,147
2,0 mg/l	0,200
2,5 mg/l	0,244
3,0 mg/l	0,290
3,5 mg/l	0,347
4,0 mg/l	0,395
4,5 mg/l	0,444
5,0 mg/l	0,496

Tabelle 22: Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze der photometrischen Bestimmung von Fe²⁺. Berechnung aus den Extinktionen des Shimadzu-Photometer.

Grenzen	Konzentrationen
Bestimmungsgrenze	0,2240 mg/l
Nachweisgrenze	0,0770 mg/l
Erfassungsgrenze	0,1541 mg/l

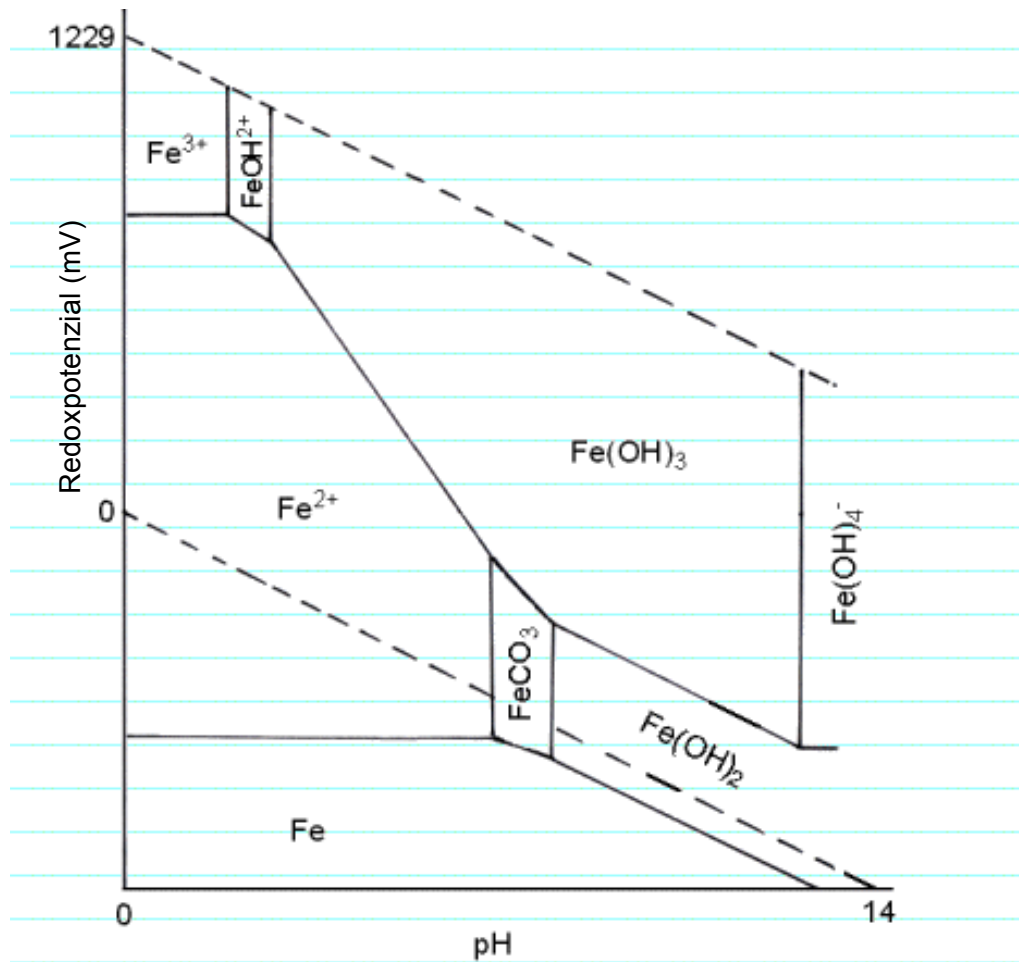


Abbildung 36: Pourbaix-Diagramm [Pourbaix 1998].

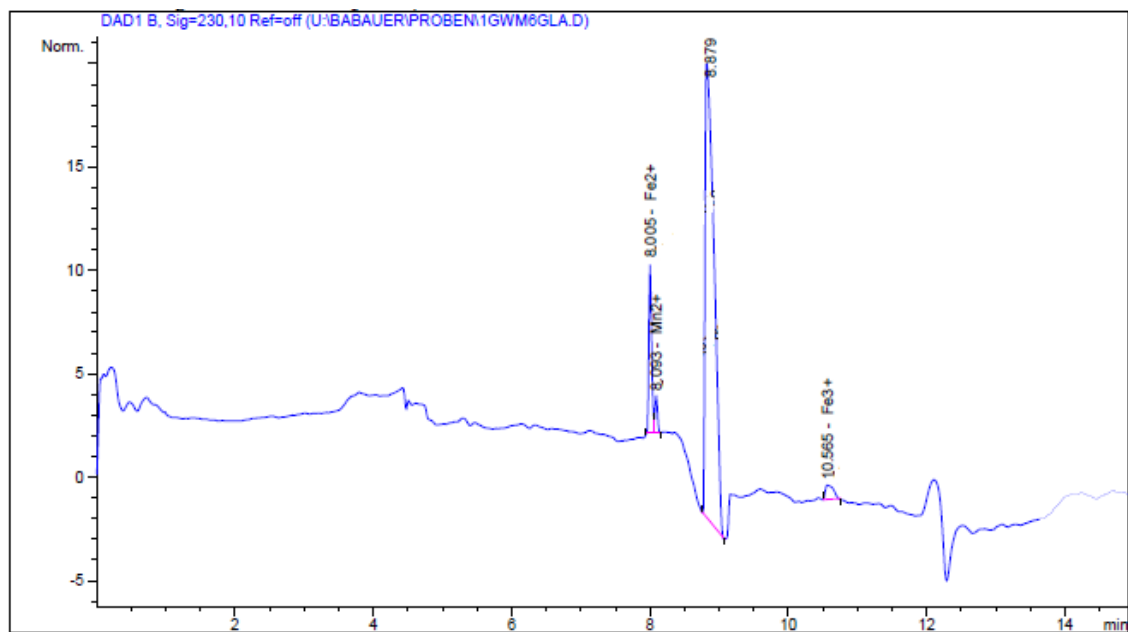


Abbildung 37: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe der GWMS1.

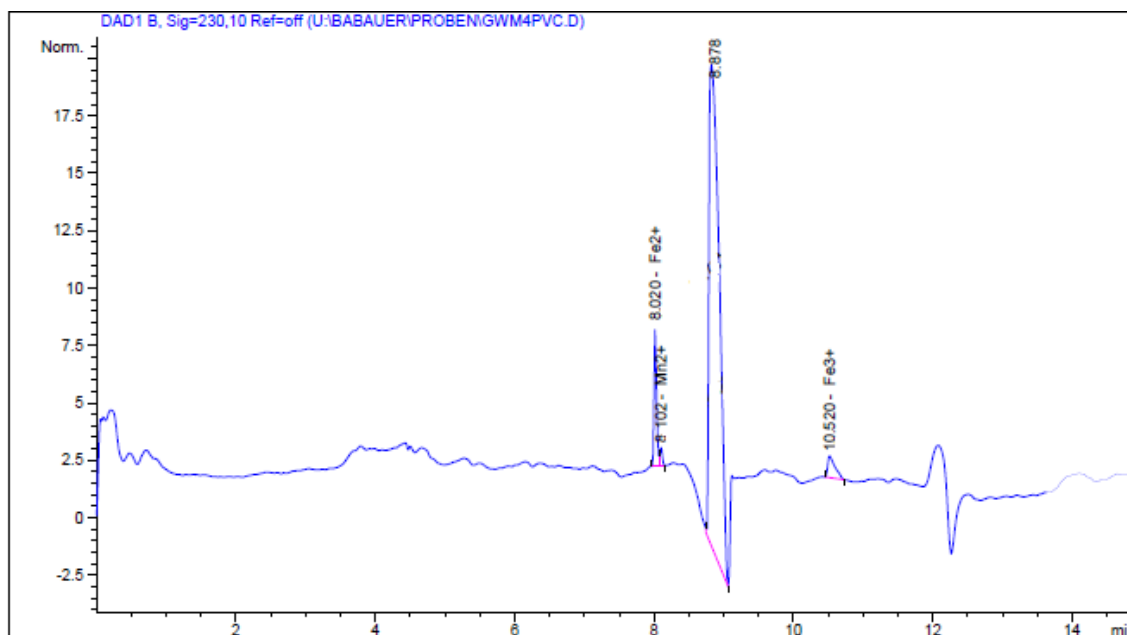


Abbildung 38: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe der GWMS2.

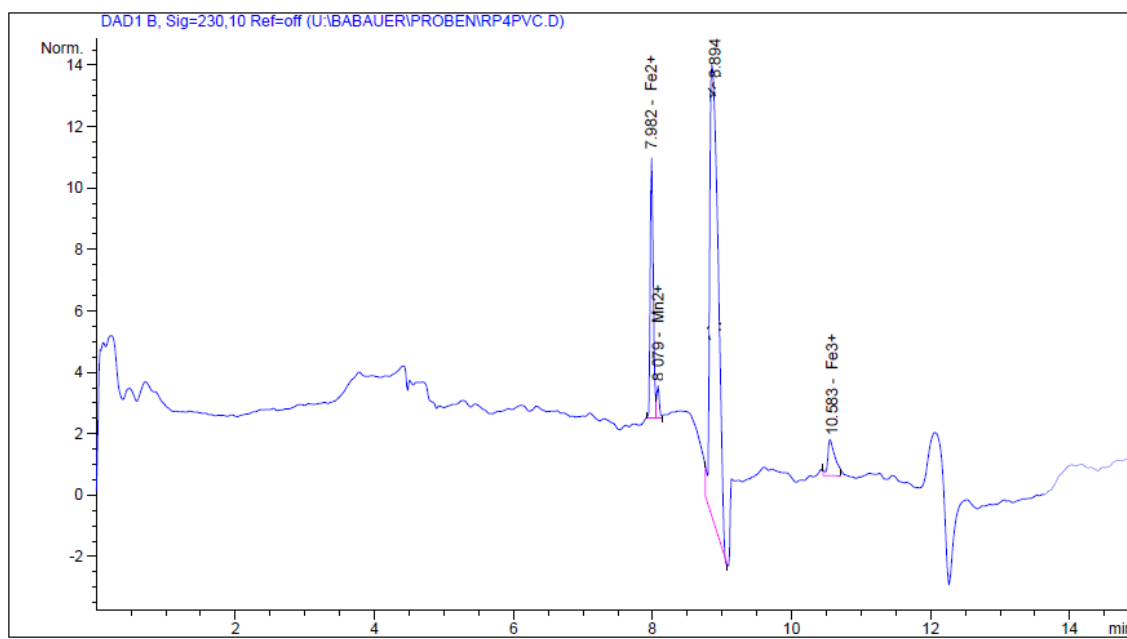


Abbildung 39: Elektropherogramm der unbehandelten Grundwasserprobe der GWMS3.

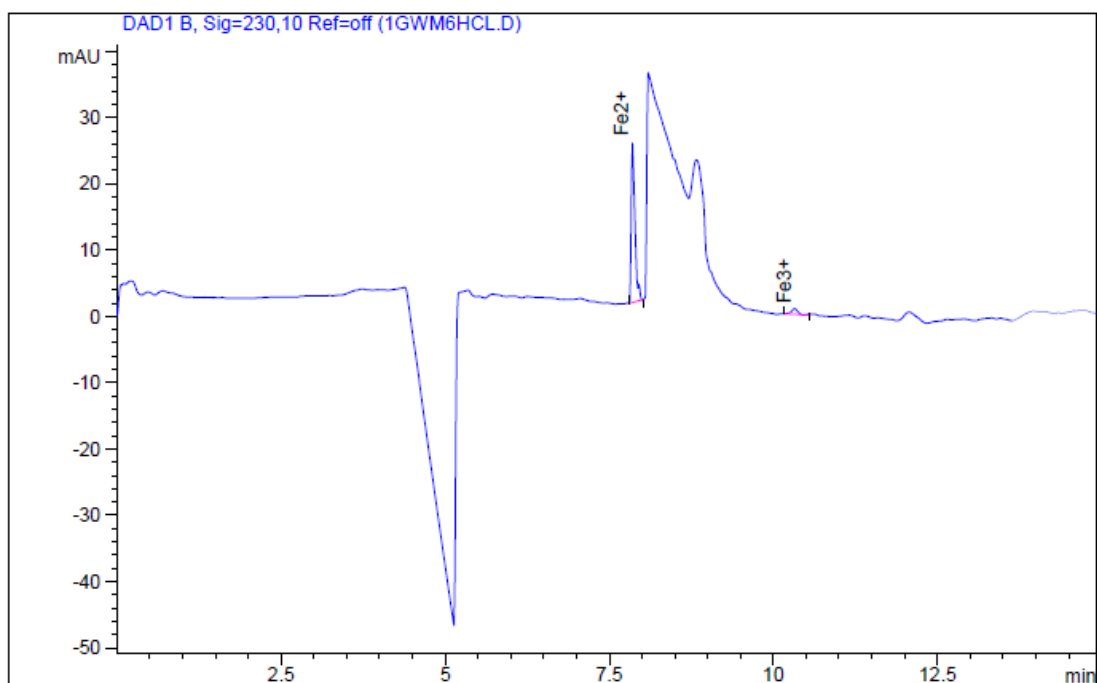


Abbildung 40: Elektropherogramm der mit HCl behandelten Grundwasserprobe der GWMS1.

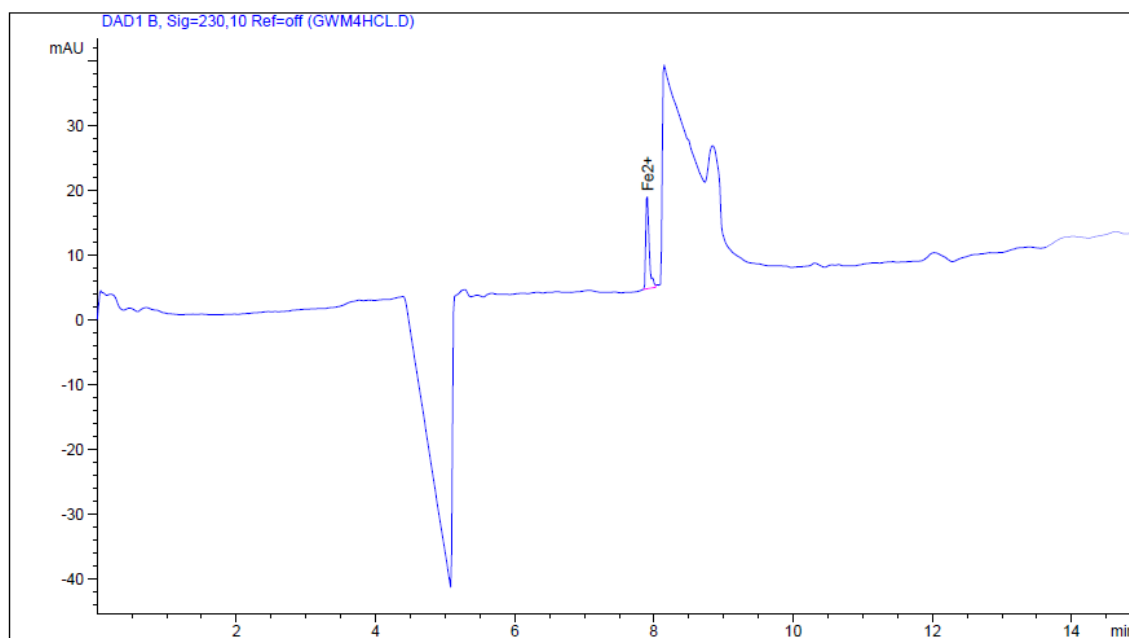


Abbildung 41: Elektropherogramm der mit HCl behandelten Grundwasserprobe der GWMS2.

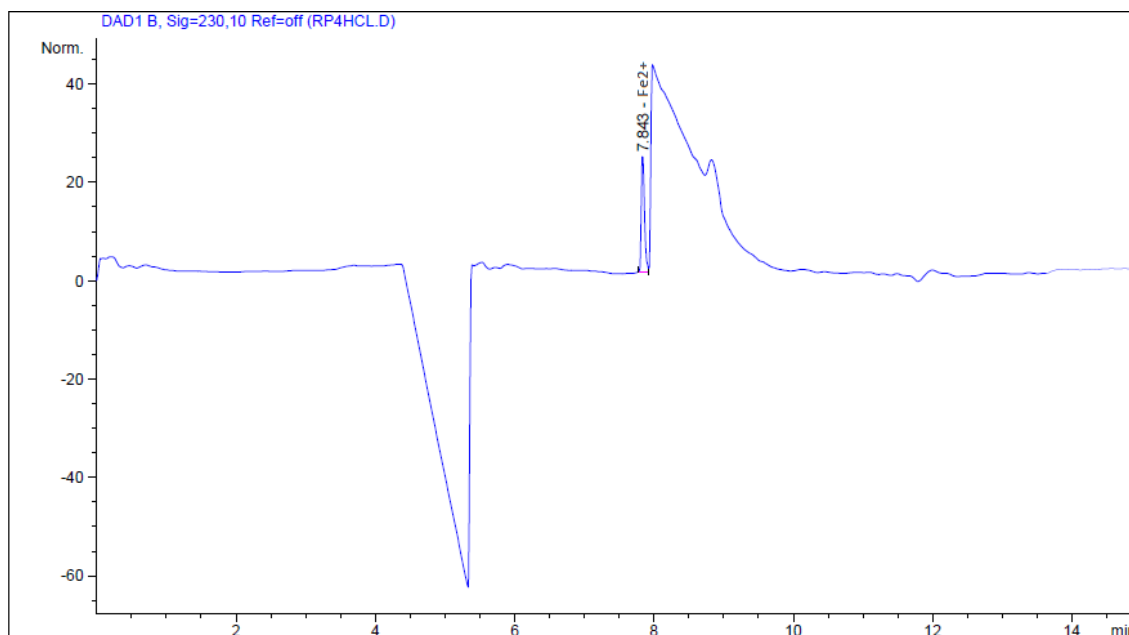


Abbildung 42: Elektropherogramm der mit HCl behandelten Grundwasserprobe der GWMS3.

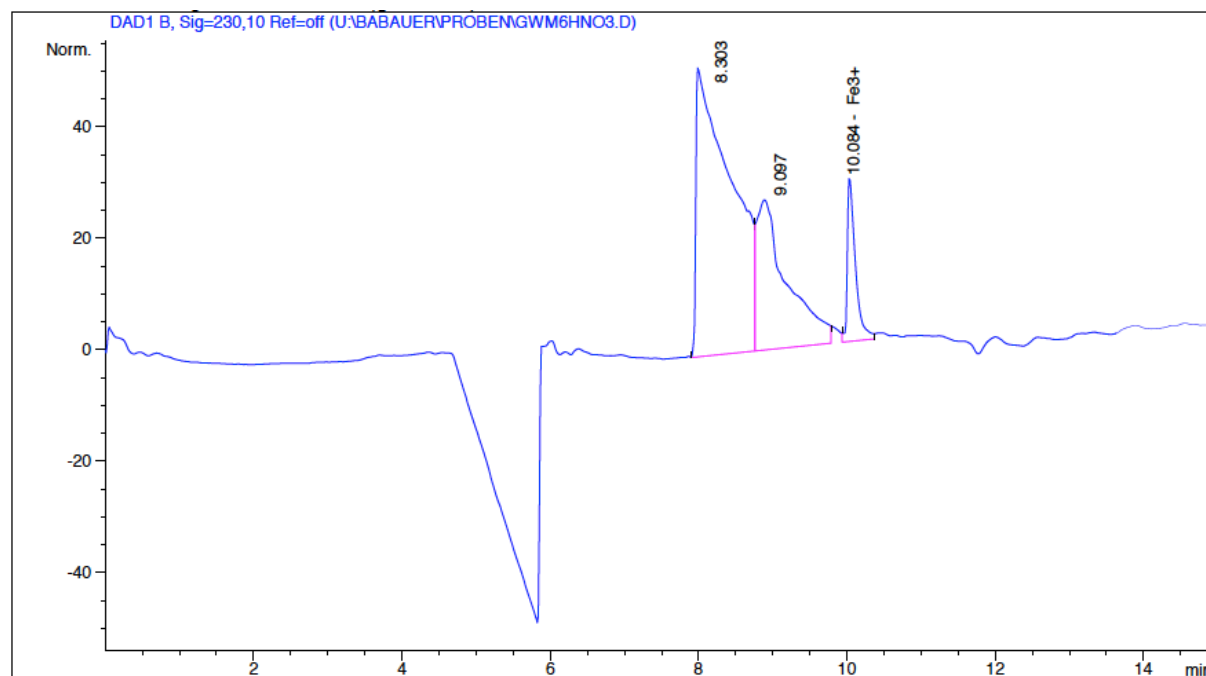


Abbildung 43: Elektropherogramm der mit HNO₃ behandelten Grundwasserprobe der GWMS1.

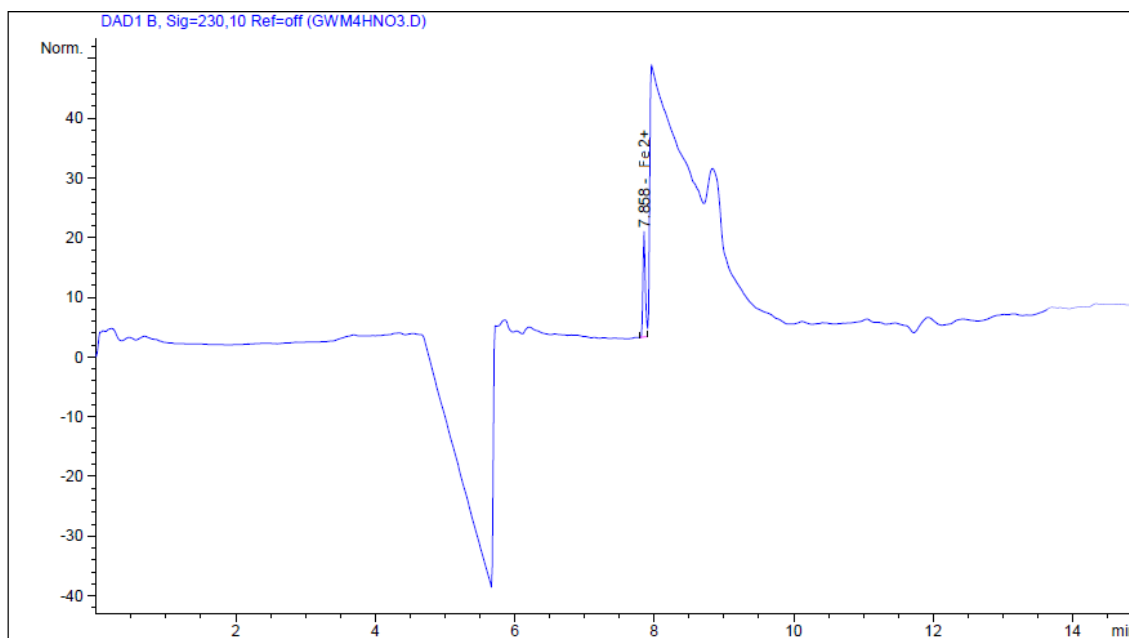


Abbildung 44: Elektropherogramm der mit HNO_3 behandelten Grundwasserprobe der GWMS2.

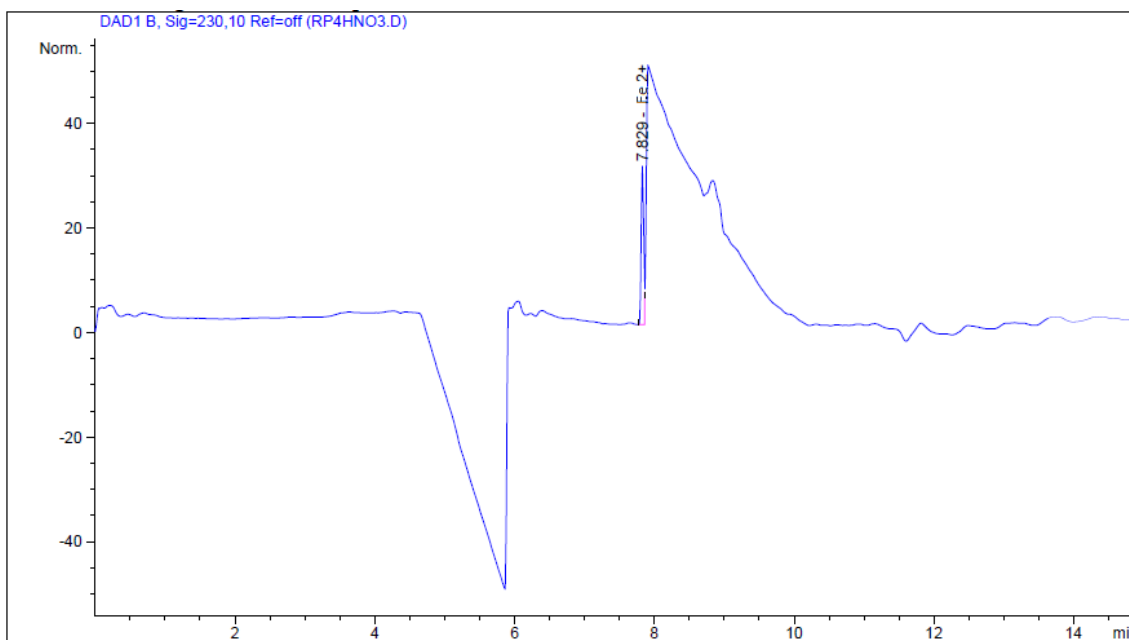


Abbildung 45: Elektropherogramm der mit HNO_3 behandelten Grundwasserprobe der GWMS3.

Tabelle 23: Migrationszeiten der Komponenten Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} in den Grundwassermessstellen 1 bis 3 (unbehandelt und behandelt).

Grundwassermessstellen	Migrationszeit Fe^{2+}	Migrationszeit Mn^{2+}	Migrationszeit Fe^{3+}
GWMS1	8,005 min	8,093 min	10,565 min
GWMS1 (+HCl)		/	
GWMS1 (+ HNO_3)	/	/	10,084 min
GWMS2	8,020 min	8,102 min	10,520 min
GWMS2 (+HCl)	7,915 min	/	/
GWMS2 (+ HNO_3)	7,858 min	/	/
GWMS3	7,982 min	8,079 min	10,583 min
GWMS3 (+HCl)	7,843 min	/	/
GWMS3 (+ HNO_3)	7,829 min	/	/

Tabelle 24: Konzentrationen der dreimaligen Messung der Grundwasserproben (unbehandelt). Berechnung des Mittelwertes und der dazugehörigen Standardabweichung.

Komponente	Konzentration 1	Konzentration 2	Konzentration 3	Mittelwert	Standardabweichung
<i>Grundwassermessstelle 1</i>					
Fe^{2+}	17,58	18,83	18,79	18,40	2,16
Mn^{2+}	1,88	2,12	2,16	2,10	0,46
Fe^{3+}	12,12	12,45	12,4	12,32	0,54
<i>Grundwassermessstelle 2</i>					
Fe^{2+}	20,68	20,12	20,79	20,53	1,09
Mn^{2+}	2,09	1,94	1,93	1,99	0,27
Fe^{3+}	10,78	11,09	10,91	10,93	0,47
<i>Grundwassermessstelle 3</i>					
Fe^{2+}	24,87	25,54	25,41	25,27	1,08
Mn^{2+}	2,87	2,9	03. Jan	2,96	0,41
Fe^{3+}	9,68	9,91	9,69	9,76	0,40

Tabelle 25: Festlegung der Parameter zur Berechnung der Bestimmungs-, Nachweis- und Erfassungsgrenze mit dem Validierungsprogramm gemäß DIN 32645.

Parameter	
Irrtumswahrscheinlichkeit α	0,01
Irrtumswahrscheinlichkeit β	0,01
Ergebnisunsicherheit	3

Tabelle 26: Konzentrationsbereiche (Standardabweichung/ Konfidenzintervall 95 %) zur Erfassung der Komponente Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} in den Grundwasserproben mit Hilfe der CE.

Komponente und Grundwassermess- stelle	Bereich der Erfassung der Konzentration (95 %)
<i>GWMS1</i>	
Fe^{2+}	16,24 mg/l – 20,56 mg/l
Mn^{2+}	1,64 mg/l – 2,56 mg/l
Fe^{3+}	11,78 mg/l – 12,86 mg/l
<i>GWMS2</i>	
Fe^{2+}	19,44 mg/l – 21,64 mg/l
Mn^{2+}	1,71 mg/l – 2,25 mg/l
Fe^{3+}	10,47 mg/l – 11,4 mg/l
<i>GWMS3</i>	
Fe^{2+}	24,19 mg/l – 26,35 mg/l
Mn^{2+}	2,55 mg/l – 3,37 mg/l
Fe^{3+}	9,37 mg/l – 10,15 mg/l



Abbildung 46: Niederschlag im Vial nach dem Trennvorgang und einer Lagerung von 48 Stunden im Kühlfach. Inhalt des Vials: Grundwasserprobe aus GWMS1.

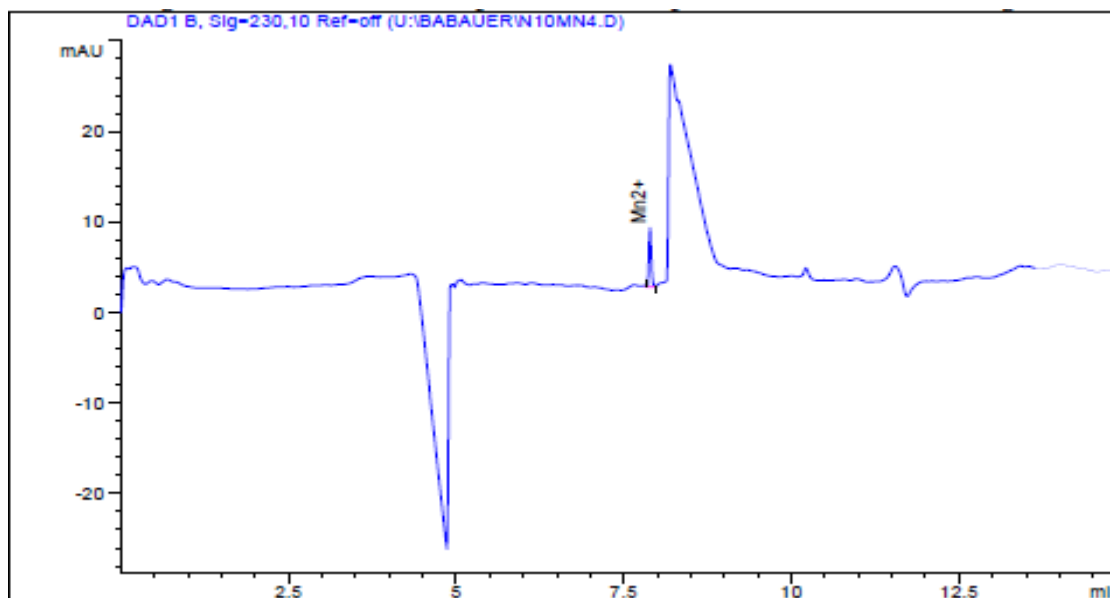


Abbildung 47: Elektropherogramm des Mangandioxid-Standards bei einer Konzentration von 10 mg/l.

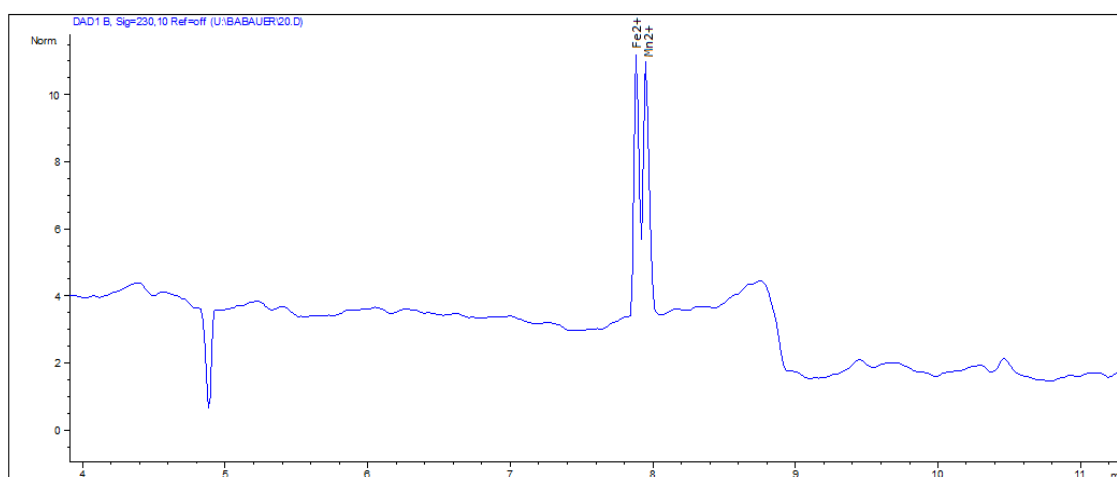


Abbildung 48: Elektropherogramm der Standards MnSO_4 (20 mg/l) und FeSO_4 (20 mg/l).

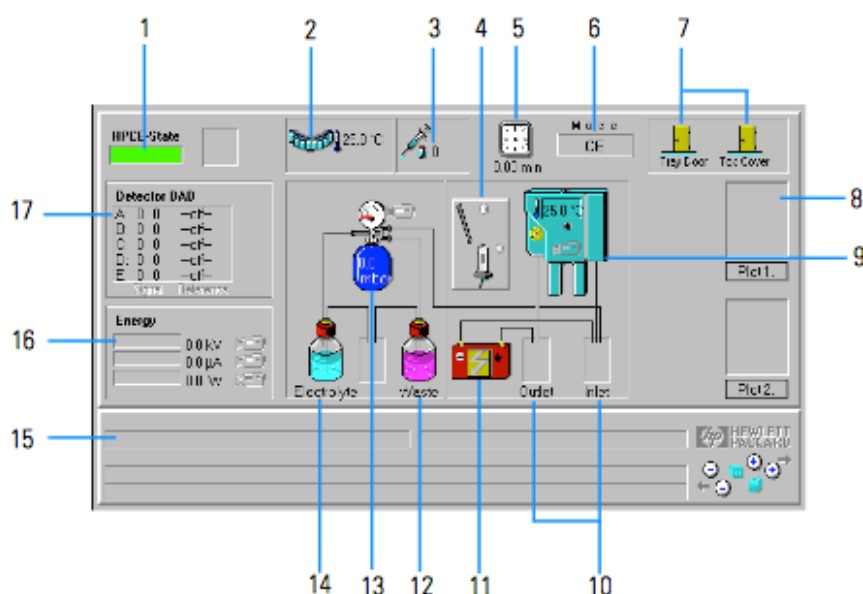


Abbildung 49: Softwareoberfläche des CE-Agilent Systems [13]

Tabelle 27: Beschreibung der einzelnen Schaltflächen der ChemStation Software von Agilent.

1- Gerätestatus	Anzeige ob das Gerät bereit ist zur Erfassung des nächsten Trennvorgangs
2- Tray	Bewegung des Drehkarussells um den Tray zu bestücken
3- Injektion	Anzeige der Injektionszeit
4- Dioden-Array Detektor	Darstellung des Detektors; Anzeige aktiv oder inaktiv
5- Zeitanzeige	Anzeige der Länge des einzelnen Trennschrittes
6- Analysemodus	Kapillarelektrophoresemodus
7- Türen	Meldung bzw. Anzeige ob Türen offen oder geschlossen sind
8- Online Fenster	während des Trennvorgangs angezeigtes, erfasstes Elektropherogramm
9- Kassettentemperatur	Einstellung und Kontrolle der Kassettentemperatur
10- Inlet/Outlet Lift	Positionierung der Vials an den Eingang/Ausgang der Kapillare
11- Elektrizität	Anzeige Hochspannung an oder aus
12- Abfallflaschen	während des Spülvorgangs mit dem Wastevial am Ausgang der Kapillare verbunden; beinhaltet Reste des Kapillarinhaltes
13- Angelegter Druck	Anzeige des angelegten Druckes während der Injektion; Einstellung der Spülung der Kapillare
14- Elektrolytflasche	angelegt an das Flushvial am Eingang der Kapillare zur Befüllung mit Puffer
15- Statuskala	Anzeige des aktuellen Trennschrittes.(Konditionierung/Injektion/Trennung)
16- Energiewerte	Anzeige der Strom- und Spannungs- und Leistungswerte während der Trennung
17- Detektorwellenlängen	Anzeige der erfassten Wellenlängen

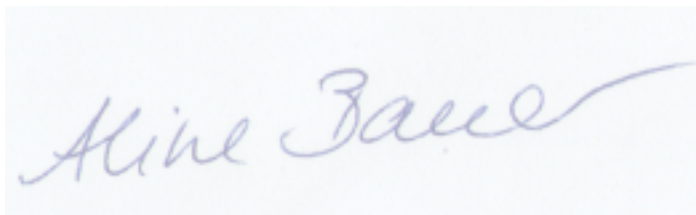
Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 8. September 2014

A handwritten signature in blue ink, reading "Aline Bauer". The signature is written in a cursive style with a long, sweeping underline.

Aline Bauer